

7

RESIST COMPOSITION

Patent Number: JP2000284482
 Publication date: 2000-10-13
 Inventor(s): URANO FUMIYOSHI; FUJIE HIROTOSHI; TAKEYAMA NAOMOTO; ICHIKAWA KOJI
 Applicant(s): WAKO PURE CHEM IND LTD; SUMITOMO CHEM CO LTD
 Requested Patent: ☐ JP2000284482 (JP00284482)
 Application Number: JP20000015401 20000125
 Priority Number(s):
 IPC Classification: G03F7/039 ; G03F7/004 ; H01L21/027
 EC Classification:
 Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist composition which has high transparency to far UV light and having a high sensitivity to irradiation with soft X-rays by incorporating ≥ 2 kinds of specific polymers which are made alkali soluble by the effect of an acid, one kind of a diazosulfonic compound, ≥ 1 kind selected from the group consisting of specific two kinds of onium salts and a solvent capable of dissolving these into the composition.

SOLUTION: This composition contains ≥ 2 kinds of the polymers which are made alkali soluble by the effect of the acid and are expressed by formula, one kind of the diazosulfonic compound, ≥ 1 kind selected from the group consisting of the specific two kinds of the onium salts and the solvent capable of dissolving these. In the formula, R1 and R2 denote hydrogen atoms or methyl groups; R3 and R4 denote hydrogen atoms, 1-6C straight chain, branched or cyclic alkyl groups, etc.; R5 denotes 1-10C straight chain, branched or cyclic alkyl groups, etc.; R22 denotes an esterified carboxyl group or (substituted)aryl group; m and n respectively independently denote natural numbers and j denotes 0 or natural number.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

good for some polymers

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-284482
(P2000-284482A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ド ⁷ (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 96 頁)

(21) 出願番号 特願2000-15401 (P2000-15401)
(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000. 1. 25)
(31) 優先権主張番号 特願平11-20450
(32) 優先日 平成11年1月28日 (1999. 1. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000252300
和光純薬工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 浦野 文良
埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業
株式会社東京研究所内
(72) 発明者 藤江 啓利
埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業
株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】紫外線、特に300 nm以下の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等に対し高透明性を有し、これ等光源による露光や電子線、軟X線照射に対して高い感度を有し、耐熱性や基板密着性に優れ、高解像性能を有し、パターン寸法が経時的に変動せずに精度の高いパターンが得られ、貯蔵安定性に優れ、広いDOFや良好なマスクリニアリティを有し、基板依存性がなく、裾引きやスカムが生ぜず且つ側壁荒れも少ない矩形のパターン形状が得られる実用的なレジスト組成物の提供。

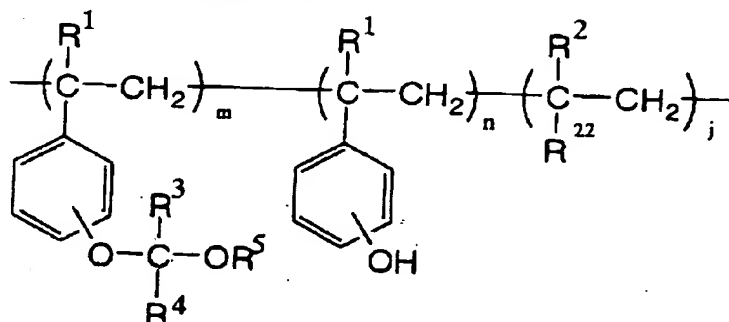
【解決手段】酸の作用によりアルカリ可溶性となる特定のポリマー2種以上と、ジアゾスルホン化合物1種と、特定の2種のオニウム塩からなる群から選ばれた1種以上と、これ等を溶解可能な溶剤とを含んで成ることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

記一般式〔24〕

【請求項1】 酸の作用によりアルカリ可溶性となる下

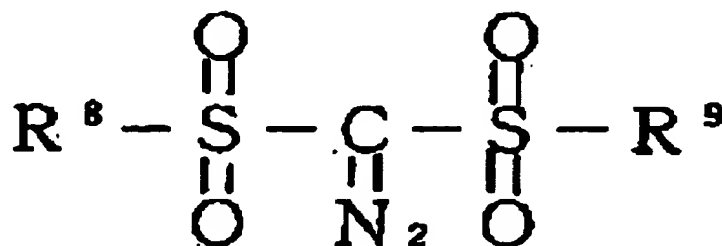
【化1】



〔式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して水素原子又はメチル基を表し、 R^3 及び R^4 は夫々独立して水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数 1～6 の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、又は置換されていても良いフェニル基を表し、両者が結合してメチレン鎖を形成していても良く（但し、 R^3 及び R^4 が共に水素原子の場合は除く。）、 R^5 は炭素数 1～10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数 1～10 の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基又はアラ

キル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 m 及び n は夫々独立して自然数を表し、 j は 0 又は自然数を表す（但し、 $0.10 \leq m+j/m+n+j \leq 0.90$ で且つ $0 \leq j/m+n+j \leq 0.25$ である。）。〕で示されるポリマー 2 種以上と、下記一般式〔3〕で示される化合物 1 種以上と、下記一般式〔4〕で示される化合物及び一般式〔6〕で示される化合物からなる群から選ばれた 1 種以上と、これ等を溶解可能な溶剤とを含んで成ることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

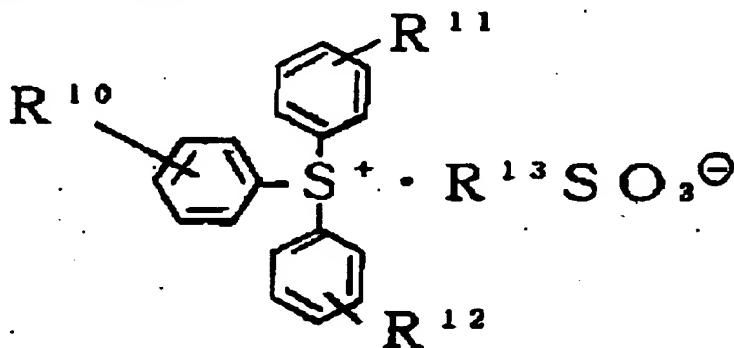
【化2】



〔式中、 R^8 は炭素数 3～8 の分枝状又は環状のアルキル基を表し、 R^9 は炭素数 1～8 の直鎖状、分枝状又は

環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。〕

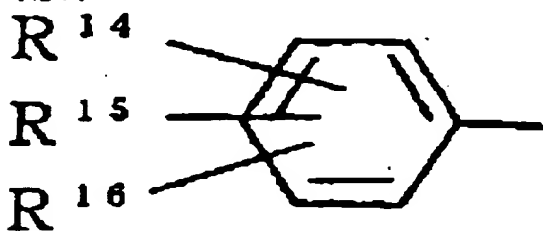
【化3】



〔式中、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数 1～6 の直鎖状、分枝状又は環状

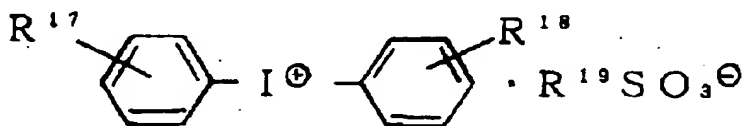
のアルコキシ基又はフェニルチオ基を表し、 R^{13} は 1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-カンファー基、ビリジル基、又は下記一般式〔5〕

【化4】



(式中、 R^{14} 及び R^{15} は夫々独立して水素原子又はハロゲン原子を表し、 R^{16} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又はトリフルオロメチル基を表す。)を表す、]

【化5】

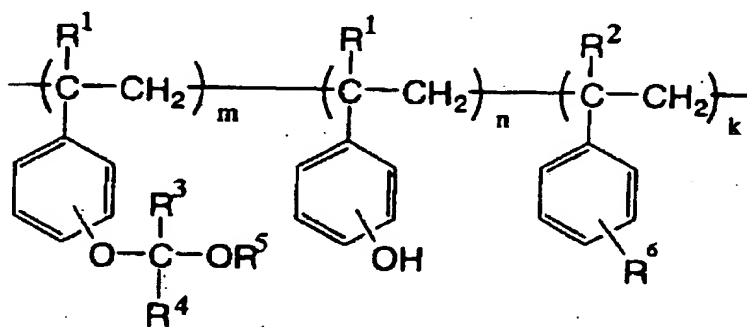


[式中、 R^{17} 及び R^{18} は夫々独立して水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、又は炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を表し、 R^{19} は1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-カンファー基、フェニル基、又は炭素数1~12の直鎖状、分枝状又は環状の

アルキル基で置換されたフェニル基を表す。]

【請求項2】 前記一般式〔24〕に示されるポリマーが下記一般式〔1〕

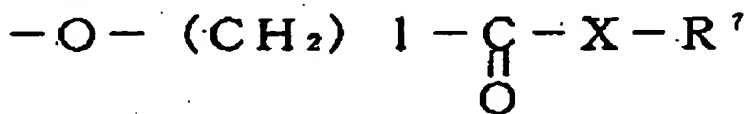
【化6】



[式中、 R^6 は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基、又は下記一

般式〔2〕

【化7】

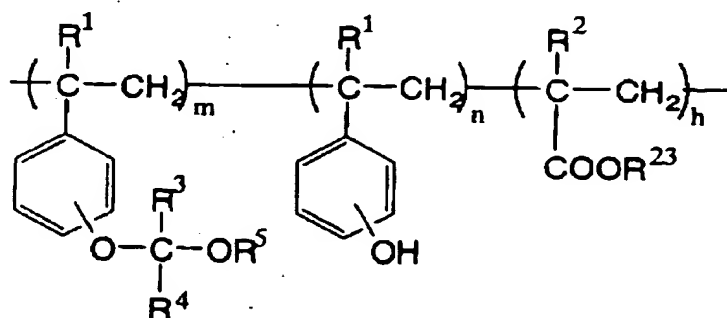


(式中、 R^7 は炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アリール基、又は飽和複素環基を表し、 X は単結合又は酸素原子を表し、 l は0又は自然数を表す。)を表し、 k は0又は自然数を表し、 $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n は前記と同じ(但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 \leq k/m+n+k \leq 0.25$ である。)]

で示されるポリマーである請求項1に記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項3】 前記一般式〔24〕に示されるポリマーが一般式〔25〕

【化8】

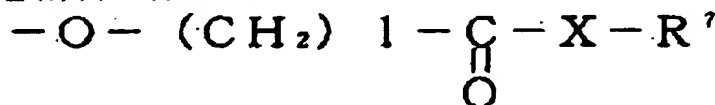


〔式中、 R^{23} は炭化水素基を表し、 h は0又は自然数を表し、(但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 \leq h/m+n+h \leq 0.25$ である。)、 $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n は前記と同じ。〕で示されるポリマーである請求項1に記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項4】 一般式〔1〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 及び R^2 が夫々独立して水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は何れか一

方が水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラルキル基であり、 R^6 が炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基又は下記一般式〔2〕

〔化9〕



(式中、 R^7 は炭素数1～8の直鎖状又は分枝状のアルキル基、アリアル基又は飽和複素環オキシ基であり、 X は単結合又は酸素原子であり、 l は0又は1である。)で示される基であり、 m 及び n が夫々独立して自然数であり、 k が自然数(但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。)であり、第二のポリマーは k が0で、 $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n は第一のポリマーのそれらと同じものである請求項1に記載のレジスト組成物。

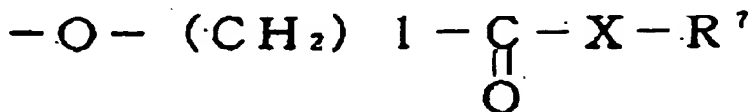
【請求項5】 一般式〔1〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^6 が炭素数3～8の分枝状又は環状のアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ヒバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であり、 m 及び n が夫々独立して自然数であり、 k が自然数(但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。)であり、第二のポリマーは k が0で、 $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n は第一のポリマーのそれらと同じものである請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項6】 一般式〔1〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が水素

原子であり、 R^4 が炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^6 がイソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ヒバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であり、 m 及び n が夫々独立して自然数であり、 k が自然数(但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。)であり、第二のポリマーは k が0で、 $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n は第一のポリマーのそれらと同じものである請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項7】 一般式〔1〕で示されるポリマーと一般式〔2〕で示されるポリマーとを含んで成り、一般式〔1〕で示されるポリマーは R^1 及び R^2 が夫々独立して水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は何れか一方が水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラルキル基であり、 R^6 が炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基又は下記一般式〔2〕

〔化10〕



(式中、 R^1 は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アリール基、又は飽和複素環基を表し、 X は単結合又は酸素原子を表し、1は0又は自然数を表す。)を表し、 m 及び n は夫々独立して自然数を表し、 k は0又は自然数を表す(但し、 $0.10 \leq m+k/m+n-k \leq 0.90$ で且つ $0 \leq k/m+n-k \leq 0.25$ である。)]で示されるポリマーであり、一般式〔25〕

で示されるポリマーは R^1 及び R^2 は夫々独立して酸素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は何れ一方が酸素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラルキル基であり、 R^{23} が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基を表し、 m 及び n は夫々独立して自然数を表し、 h は0又は自然数を表す(但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 \leq h/m+n+h \leq 0.25$ である。)]で示されるポリマーである請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項8】 一般式〔1〕で示されるポリマーと一般式〔25〕で示されるポリマーとを含んで成り、一般式〔1〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^6 が炭素数3～8の分枝状又は環状のアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ビバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であり、 m 、 n 及び k は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。)]であり、一般式〔25〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{23} が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基を表し、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h/m+n+h \leq 0.25$ である。)]である請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項9】 一般式〔1〕で示されるポリマーと一般式〔25〕で示されるポリマーとを含んで成り、一般式〔1〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環

状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^6 がイソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ビバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基であり、 m 、 n 及び k は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+k/m+n-k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。)]であり、一般式〔25〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{23} がメチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h/m+n+h \leq 0.25$ である。)]である請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項10】 一般式〔25〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 及び R^2 は夫々独立して酸素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は何れ一方が酸素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラルキル基であり、 R^{23} は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h/m+n+h \leq 0.25$ である。)]であり、第二のポリマーは h が0で $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 m 及び n が第一のポリマーのそれ等と同じものである請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項11】 一般式〔25〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{23} は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h/m+n+h \leq 0.25$ である。)]であり、第二のポリマーは h が0で $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 m 及び n が第一のポリマーのそれ等と同じものである請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項12】 一般式〔25〕で示されるポリマー2

種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{11} はメチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基又はノルボルニル基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h$ 、 $m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h$ 、 $m+n+h \leq 0.25$ である。)であり、第二のポリマーは h が0で $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n が第一のポリマーのそれ等と同じものである請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項13】 一般式〔24〕、〔1〕又は〔25〕で示されるポリマーの重量平均分子量が3,000～50,000であり、分散度が1.0～2.5である請求項1～12の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項14】 一般式〔3〕の R^3 及び R^3 が夫々独立して炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基である請求項1～13の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項15】 一般式〔4〕の R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が夫々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{13} が10-カンファー基、トリル基、tert-ブチルフェニル基、又はドデシルフェニル基である請求項1～14の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項16】 一般式〔6〕の R^{17} 及び R^{18} が夫々独立して水素原子又は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 R^{19} が10-カンファー基、トリル基、又はドデシルフェニル基である請求項1～14の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項17】 一般式〔3〕で示される化合物1種以上と一般式〔4〕で示される化合物1種以上とを組合せて用いる請求項1～15の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項18】 一般式〔3〕で示される化合物と一般式〔4〕で示される化合物の重量比が10:1乃至1:1である請求項15に記載のレジスト組成物。

【請求項19】 一般式〔3〕で示される化合物1種以上と一般式〔6〕で示される化合物1種以上とを組合せて用いる請求項1～14又は16の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項20】 一般式〔3〕で示される化合物と一般式〔6〕で示される化合物の重量比が10:1乃至1:1である請求項19に記載のレジスト組成物。

【請求項21】 一般式〔1〕で示される第一のポリマーと第二のポリマーの使用割合が95:5～5:95である請求項4～6の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項22】 一般式〔1〕で示されるポリマーと一般式〔25〕で示されるポリマーの使用割合が95:5～5:95の範囲である請求項7～9の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項23】 一般式〔25〕で示される第一のポリマーと第二のポリマーの使用割合が95:5～5:95である請求項10～12の何れかに記載のレジスト組成物。

【請求項24】 一般式〔24〕で示されるポリマー2種以上と、一般式〔3〕で示される化合物1種以上と、一般式〔4〕で示される化合物及び一般式〔6〕で示される化合物からなる群から選ばれた1種以上と、これ等を溶解可能な溶剤とを含む組成物に於て、溶剤がラクトン環化合物を含む混合溶液であることを特徴とする請求項1～23の何れかに記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項25】 混合溶液に使用されるラクトン環化合物が γ -ブチロラクトンは γ -プロピオラクトンである請求項24に記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子等の製造に於て使用されるレジスト組成物に関する。詳しくは露光エネルギー源として紫外線、特に300 nm以下の遠紫外光、例えばKrFエキシマレーザ光等を用いてポジ型のパターンを形成する際に使用されるレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では遠紫外光(300 nm以下)、KrFエキシマレーザ光(248.4 nm)等の利用が開始されている。しかしながらこれ等波長での量産技術に適した実用性の高いレジスト組成物は未だ適当なものが見出されていない。

【0003】KrFエキシマレーザ光や遠紫外光を光源とするレジスト組成物としては、露光エネルギー量を低減させる方法として提唱[H.Itoら、Polym.Eng.Sci., 23, 1012(1983年)]された化学増幅型レジスト組成物が一般に使用されている。

【0004】化学増幅型レジスト組成物についてはこれ迄多くの報告がなされているが実用上、多くの課題を抱えている。

【0005】即ち、初期の報告[例えば、特公平2-27660号公報(米国特許第4491628号);特開昭62-115440号公報(米国特許第4603101号);特開平2-25850号公報;Y.Jianら、Polym.Mater.Sci. & Eng., 66, 41(1992年)等]では使用されるポリマーが、例えばポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシ- α -メチルスチレン)、ポリ(p-イソプロベニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/スルホン)、ポリ(p-テ

トラヒドロピラニルオキシスチレン)、ポリ〔p-(1-メトキシエトキシ)スチレン〕、ポリ〔p-(1-フェノキシエトキシ)スチレン〕等のフェノールエーテル系ポリマーであるが、何れのポリマーも基板との密着性が不良で現像の際に膜剥がれし易く、また、耐熱性も乏しい。そのため、これらポリマーを含有するレジスト材料は、良好なパターンが得られないという欠点を有している。また、カルボン酸系のポリマー、例えばポリ(p-ビニル安息香酸 tert-ブチル)やポリ(p-ビニル安息香酸テトラヒドロピラニル)等を用いたレジスト材料の場合にはベンゾイル基に起因して248.4 nm付近の光透過性が不十分な為に解像性が不良であるという問題点があり、ポリ(メタクリル酸 tert-ブチル)をポリマーとして用いたレジスト材料の場合にはポリマーの耐熱性不良、ドライエッチング耐性不良等の問題点がある。

【0006】この他、ケイ素含有ポリマーを用いたレジスト組成物も開示されている〔例えば、特公平3-44290号公報等〕が、ポリマーとして例えばポリ(p-トリメチルシリルオキシスチレン)やポリ(p-tert-ブチルジメチルシリルオキシスチレン)を使用した場合、感度が低い、ケイ素含有の為にアッシングで完全には除去出来ない等の問題があり実用化は困難であった。

【0007】開発が進むにつれて上記の欠点を改良した化学増幅型レジスト組成物として、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)を用いたレジスト組成物〔特開平2-209977号公報；特開平3-206458号公報〕、ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)を用いたレジスト組成物〔特許第2675138号公報(欧州特許第342498号)；特開平2-161436号公報；特開平3-83063号公報〕、或はポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)を使用したレジスト組成物〔特開平2-62544号公報；特開平4-211258号(米国特許第5350660号、欧州特許第440374号)〕等が報告された。

【0008】しかしながら、これ等ポリマーを使用したレジスト組成物は何れも、要求される解像性能を達成出来ず、また、実用化に際して議論されたDelay Timeの問題点〔レジスト塗布から露光迄の間、又は露光から加熱処理(PEB)迄の間の時間経過により寸法が変動したり、パターン形状が劣化する問題〕や基板依存性の問題点〔半導体基板としてはSiO₂、Si₃N₄、Ti₃N₄、BPSG又はポリシリコン等が使用されるがこれ等基板の違いによりパターン形状が不良になる問題〕等を克服出来なかった。

【0009】その後、保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマー〔例えば、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)等〕とトリフェニルスルホニウム塩誘導体、ジフェニルヨードニウム塩等の酸発生剤を用いたレジスト組成物〔例えば、特開平2-161436号公報；特開平4-219757号公報(欧州特

許第447868号)；特開平5-281745号公報(欧州公開特許553737号公報)；特開平3-282550号公報〕等が報告されたが、これ等組成物は何れもスカムの発生(現像時の溶け残り、エッチングの際に下地基板に転写されるので問題になる)、基板依存性やDelay Timeの問題を抱えている。この他特開平5-249682号公報(欧州公開特許520642号公報)では、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)又はポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン、フマロニトリル)等のポリマーとジアゾジスルホン化合物等を酸発生剤とするレジスト組成物が、また、特開平8-253528号公報では、ポリ(p-1-tert-ブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)とジアゾジスルホン化合物等を酸発生剤とするレジスト組成物が夫々開示されている。

【0010】これ等のレジスト組成物は解像性能、Delay Time等多くの点で優れているが、基板依存性不良及びスカムの発生等の問題を抱えている。

【0011】更にこの他、特開平8-15864号公報(欧州特許第679951号、米国特許第5736296号)、特開平8-262721号公報、特開平9-127698号公報、特開平9-90639号公報ではポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)及びポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の2種の混合ポリマーと1種以上のジアゾジスルホン化合物を酸発生剤として含んでなるレジスト組成物が、特開平9-160244号公報ではポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)及びポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の2種の混合ポリマーと1種類の酸発生剤とから成る組成物が、また、特開平10-97074号公報ではポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)及びポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の2種のポリマーと1種類の酸発生剤とから成る組成物が夫々開示されている。これ等組成物については、近年の0.20~0.15μmの線幅での各種性能要求に対して、解像性能不良、焦点裕度(DOF)不足や側壁形状不良等の多くの問題点を抱えている。

【0012】更に、特開平9-160246号公報ではポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)と、溶解抑制剤としての、分子量1000~3000の、酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物と、オニウム塩を酸発生剤として含んで成るレジスト組成物が、また、特開平10-48826号公報ではポリマーとしてアセタール基(例えば1-エトキシエトキシ基等)で保護されたp-ヒドロキシスチレンモノマー単位を構成成分として含んで成るp-ヒドロキシスチレン系ポリマーと、このポリマーよりも

重量平均分子量が小さいアルコキシ基（例えばtert-ブトキシ基）等で保護されたp-ヒドロキシスチレンモノマー単位を構成成分として含んで成るp-ヒドロキシスチレン系ポリマーとを併用し、これらと1種又は2種以上の酸発生剤とを組合せてなるレジスト組成物が夫々報告されているが、これ等組成物も近年の0.20~0.15 μ mの線幅での各種性能要求に対して、DOF不足、側壁形状不良、Delay Time、基板依存性、貯蔵安定性不良等の問題点がある。

【0013】この他、特開平9-274320号公報及び特開平10-53621号公報では、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)又はポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)とジアゾジスルホン化合物と実質的にカウンターイオンに芳香環や脂肪族多環を含まないオニウム塩を混合した酸発生剤からなるレジスト組成物が夫々報告されている。これら組成物も近年の0.20~0.15 μ mの線幅での各種性能要求に対してDOF不足、側壁形状不良、Delay Time等の問題点がある。この様に化学増幅型レジスト組成物は、開発初期に見られた、ポリマーの耐熱性が乏しい、基板との密着性が不良である、248.4 nm付近の光透過性が不十分である等の課題は改善されてきたが、寸法の微細化に伴う性能向上の要求に対して解像性能が不十分である、経時的にパターン寸法が変動する、

パターン形状が劣化する、DOFが不足する、或はパターン形状に裾引きやスカムが残る、パターン形状側壁の荒れが大きい、基板依存性が大きい等の問題点を未だ有し、実用上満足されるものは得られていない。従って、これ等の問題点を改善した実用的なレジスト組成物が渴望されている現状にある。

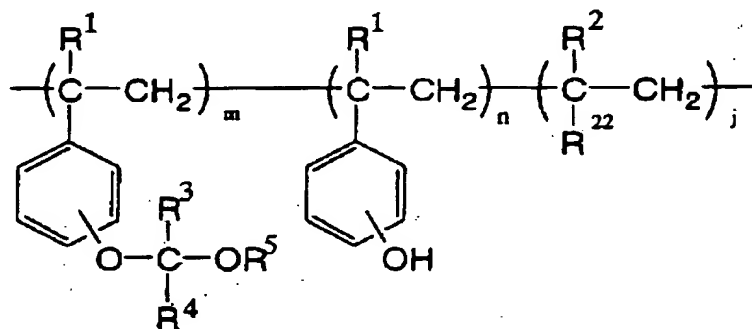
【0014】

【発明が解決しようとする課題】上記した如き状況に鑑み本発明が解決しようとする課題は、紫外線、特に300nm以下の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等に対し高透明性を有し、これ等光源による露光や電子線、軟X線照射に対して高い感度を有し、耐熱性や基板密着性に優れ、高解像性能を有し、パターン寸法が経時的に変動せずに精度の高いパターンが得られ、貯蔵安定性に優れ、広いDOFや良好なマスクリニアリティを有し、基板依存性がなく、裾引きやスカムが生ぜず且つ側壁荒れも少ない矩形のパターン形状が得られる実用的なレジスト組成物を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決する目的でなされたものであり、下記の構成から成る。『酸の作用によりアルカリ可溶性となる下記一般式〔24〕

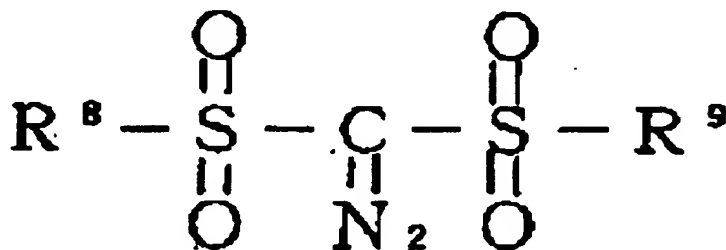
【化11】



〔式中、R¹及びR²は夫々独立して水素原子又はメチル基を表し、R³及びR⁴は夫々独立して水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、又は置換されていても良いフェニル基を表し、両者が結合してメチレン鎖を形成していても良く（但し、R³及びR⁴が共に水素原子の場合は除く。）、R⁵は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基又はアルキル基を表し、R²²はエステル化されたカルボキシル

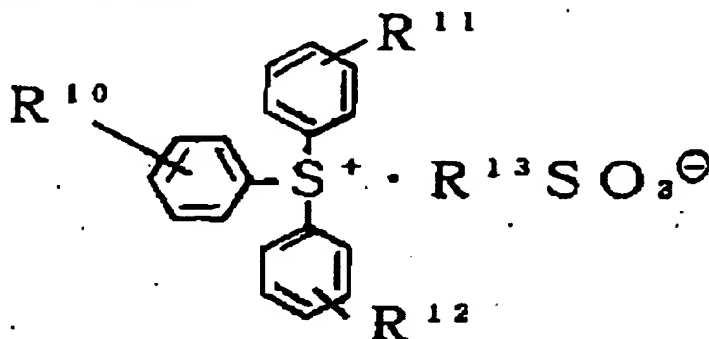
基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、m及びnは夫々独立して自然数を表し、jは0又は自然数を表す（但し、0.10 ≤ m + j / m + n + j ≤ 0.90 かつ 0 ≤ j / m + n + j ≤ 0.25 である。）。〕で示されるポリマー2種以上と、下記一般式〔3〕で示される化合物1種以上と、下記一般式〔4〕で示される化合物及び一般式〔6〕で示される化合物からなる群から選ばれた1種以上と、これ等を溶解可能な溶剤とを含んで成ることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【化12】



〔式中、 R^8 は炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基を表し、 R^9 は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は

環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。〕
【化13】

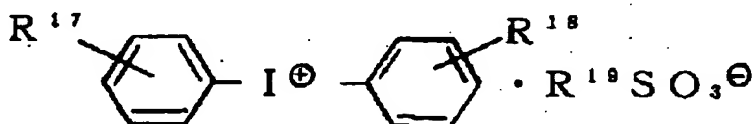
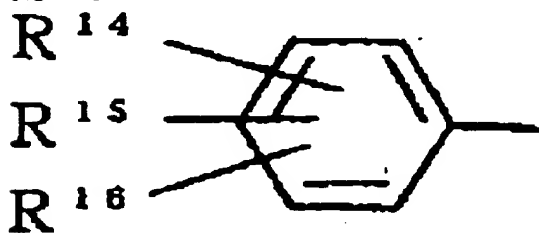


〔式中、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基又はフェニルチオ基を表し、 R^{13} は1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-カンファー基、ビリジル基、又は下記一般式〔5〕

〔式中、 R^{14} 及び R^{15} は夫々独立して水素原子又はハロゲン原子を表し、 R^{16} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、又はトリフルオロメチル基を表す。〕を表す。〕

【化15】

【化14】



〔式中、 R^{17} 及び R^{18} は夫々独立して水素原子、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、又は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を表し、 R^{19} は1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-カンファー基、フェニル基、又は炭素数1～12の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基で置換されたフェニル基を表す。〕。

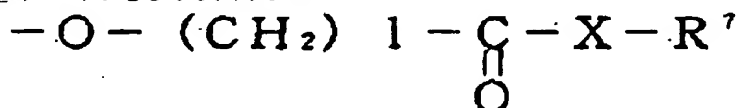
【0016】

【発明の実施の形態】上記一般式〔24〕に於て、 R^3 及び R^4 で示される炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は

環状のアルキル基及び炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、 R^5 で示される炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基及び炭素数1～10の

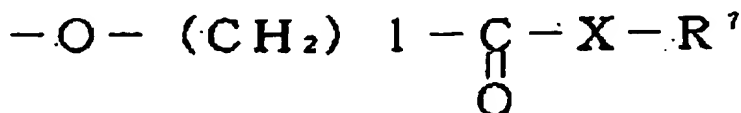
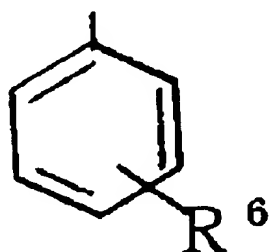
直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

【0017】また、 R^3 及び R^4 で示される炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基のハロゲン、 R^5 で示される炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基のハロゲンとしては、例えば塩



(式中、 R^7 は炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アリール基、又は飽和複素環基を表し、 X は単結合又は酸素原子を表し、1は0又は自然数を表す。)を表す。)で示される基等が挙げられ、更に具体的には例えば下記一般式〔29〕

【化17】



(式中、 R^7 は炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アリール基、又は飽和複素環基を表し、 X は単結合又は酸素原子を表し、1は0又は自然数を表す。)を表す。)で示される基が挙げられる。一般式〔29〕に於て、 R^6 で示される炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基等が挙げられる。 R^6 で示される炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、

素、臭素、ヨウ素、フッ素等が挙げられる。

【0018】一般式〔24〕に於て、 R^5 で示されるアルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0019】一般式〔24〕に於て、 R^6 で示される置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、その置換基としては炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基、又は下記一般式〔2〕

【化16】

〔式中、 R^7 は水素原子、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基、又は下記一般式〔2〕

【化18】

n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-メチルシクロペンチルオキシ基、1-メチルシクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基等が挙げられ、飽和複素環オキシ基としては、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基等が挙げられる。

【0020】一般式〔2〕に於て、 R^7 で示される炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘ

キシル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられ、飽和複素環基としては、例えばテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。また、 R^1 で示されるアリール基としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

【0021】一般式〔2〕で示される官能基の具体例としては、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、イソブトキシカルボニルオキシ基、sec-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、イソペンチルオキシカルボニルオキシ基、tert-ペンチルオキシカルボニルオキシ基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニルメチルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基、アセチルオキシ基、イソブタノイルオキシ基、ヒバロイルオキシ基、イソバレロイルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、4-メチルベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基、2-ナフトイルオキシ基等が挙げられる。

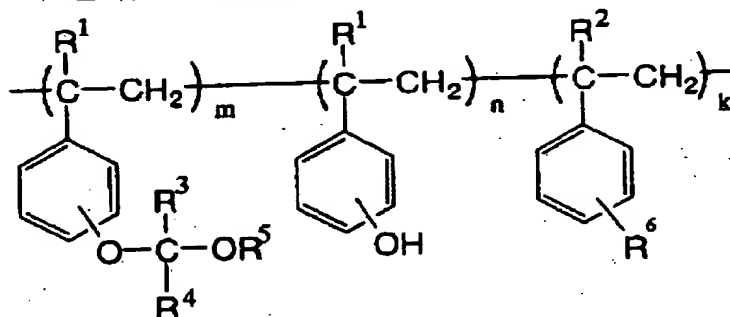
【0022】一般式〔24〕に於て、 R^3 及び R^4 で示される置換基を有していてもよいアリール基の置換基としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子、直鎖状又は分枝状のアルキル基（好ましくは炭素数が1

～4である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基等）や直鎖状又は分枝状のアルコキシ基（好ましくは炭素数が1～4である、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基等）が挙げられる。

【0023】また、 R^3 と R^4 とで形成されるメチレン鎖としては炭素数2～5であるものが挙げられる。上記一般式〔24〕に於て、 R^{22} で示されるエステル化されたカルボキシ基の具体例としては、例えば $-COOR^{23}$ 〔式中、 R^{23} は炭化水素残基を表す〕が挙げられる。 R^{23} で示される炭化水素残基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基等が挙げられ、ここでいう炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、また、炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基としては、例えばイソボルニル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

【0024】一般式〔24〕に示されるポリマーの好ましい具体例としては、例えば下記一般式〔1〕

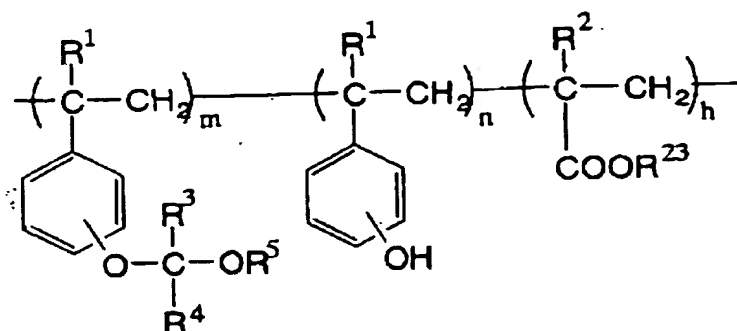
〔化19〕



〔式中、 k は0又は自然数を表し、 $R^1 \sim R^6$ 、 m 及び n は前記と同じ（但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 \leq k/m+n+k \leq 0.25$ である。）〕で示さ

れるポリマー、又は一般式〔25〕

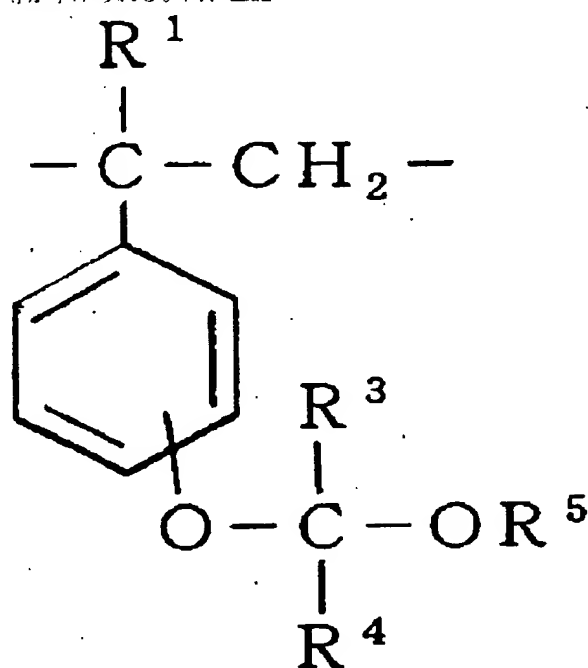
〔化20〕



〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 R^{23} 、 m 及び n は前記と同じであり、 h は0又は自然数を表す（但し、 $0.10 \leq m-h/m$
 $-n+h \leq 0.90$ で且つ $0 \leq h/m-n+h \leq 0.25$ である。）〕で示されるポリマー等が挙げられる。尚、上記

一般式〔24〕、〔1〕及び〔25〕に於て、一般式〔8〕

〔化21〕

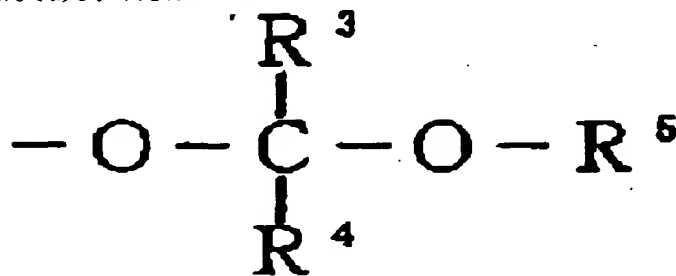


（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 R^4 及び R^5 は前記と同じ。）で示されるモノマー単位の割合は、好ましくは全モノマー単位中の10%以上であり、更に好ましくは10%~60%、更に好ましくは10%~50%である。本発明のレジスト組

成物は、酸の作用により極めて容易に保護基が脱離して水酸基となる、下記一般式〔7〕

〔0025〕

〔化22〕

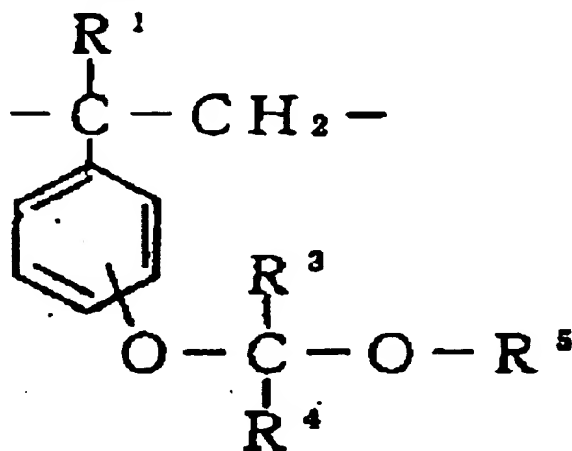


【0026】(式中、 R^2 、 R^3 及び R^5 は前記と同じ。)で示される官能基、即ち、アルコキシアルコキシ基、ハロアルコキシアルコキシ基、アラルキルオキシアルコキシ基、アルコキシ-1-フェニルアルコキシ基、ハロアルコキシ-1-フェニルアルコキシ基又はアラルキル

オキシ-1-(4-メチルフェニル)アルコキシ基を有するモノマー単位、即ち、下記一般式〔8〕

【0027】

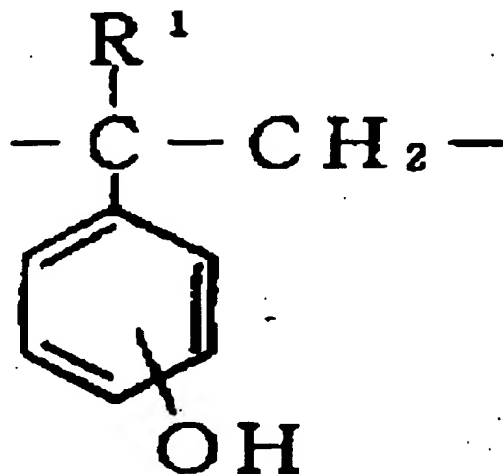
〔化23〕



【0028】(式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同じ。)で示されるモノマー単位と、基板密着性及び耐熱性を良好にする、下記一般式〔9〕

【0029】

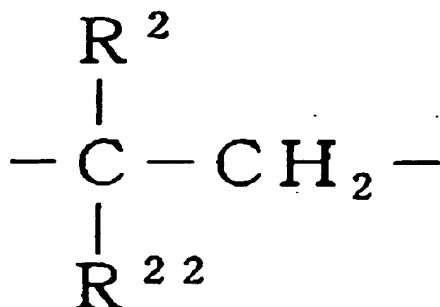
〔化24〕



(式中、 R^1 は前記と同じ。)で示されるモノマー単位と、露光部の現像速度を抑制して側壁形状を良好にしたり、近接効果の影響を抑制したり、マスキリニアリティを良好にしたりする目的で必要に応じて使用されるモノマー単位、即ち、下記一般式〔26〕

【0030】

〔化25〕

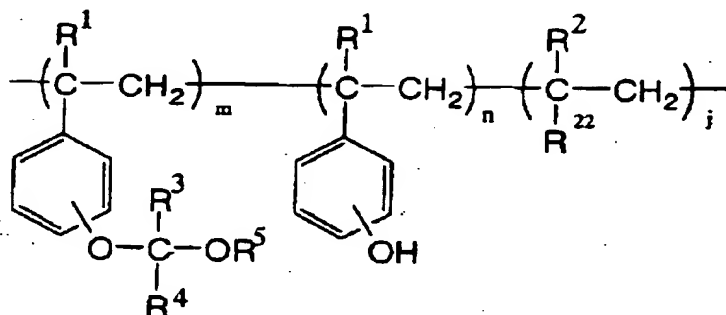


【0031】(式中、 R^2 及び R^{22} は前記と同じ。)で示されるモノマー単位とから構成される、下記一般式

〔24〕

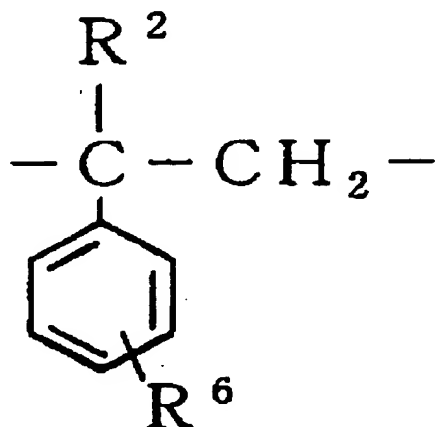
【0032】

〔化26〕



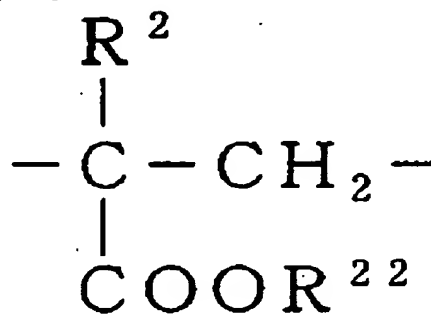
【0033】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 m 、 n 及び j は前記と同じ。)で示されるポリマーを2種以上使用する点に一つの特徴を有する。また、一般式〔26〕で示されるモノマー単位の好ましい具体例としては、例えば一般式〔10〕、

〔化27〕



(式中、 R^2 及び R^6 は前記と同じ。)一般式〔28〕

〔化28〕

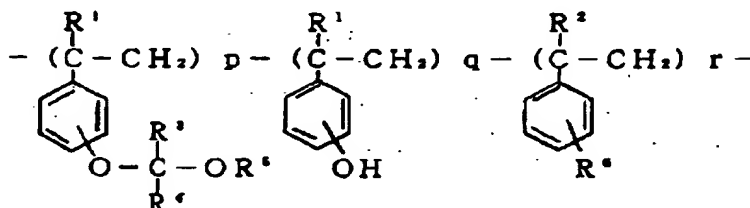


(式中、 R^2 と R^{22} は前記と同じ。)等が挙げられる。

【0034】本発明に於て、2種以上のポリマーの組合せとしては、例えば①一般式〔11〕

【0035】

〔化29〕



【0036】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6

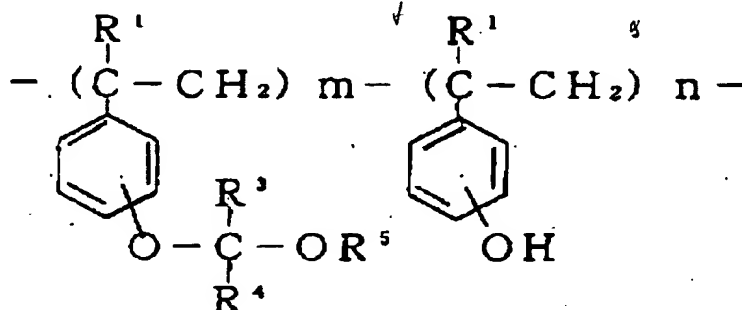
は前記と同じであり、 p 、 q 及び r は自然数を表す(但

し、 $0.10 \leq p-r$ ($p+q-r \leq 0.90$ かつ $0.05 \leq r$ 、 $p+q+r \leq 0.25$ である。) で示される、重量平均分子量やモノマー単位の構成比率等が異なったポリマー2種以上の組合せ、②上記一般式〔11〕で示されるポ

リマー1種以上と下記一般式〔12〕

〔0037〕

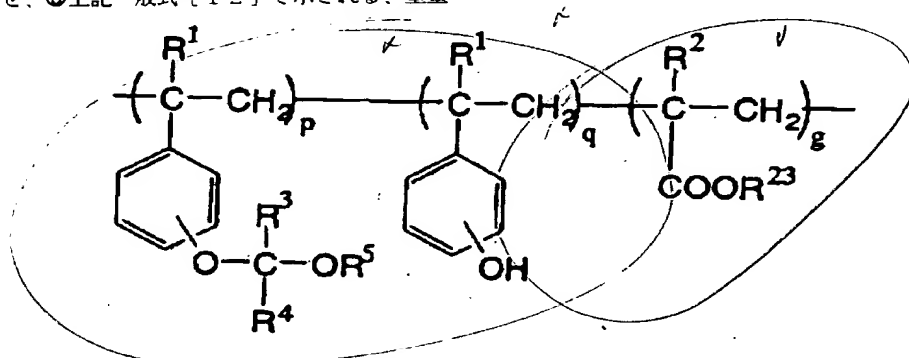
〔化30〕



〔0038〕〔式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同じであり、 m 及び n は自然数を表す(但し、 $0.10 \leq m/m+n \leq 0.90$ である。)〕で示されるポリマー1種以上との組合せ、③上記一般式〔12〕で示される、重量

平均分子量やモノマー単位の構成比率等が異なったポリマー2種以上の組合せ、④下記一般式〔27〕

〔化31〕



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^{23} は前記と同じであり、 p 、 q 及び g は自然数を表す(但し、 $0.10 \leq p+q/p+q+g \leq 0.90$ かつ $0.05 \leq g/p+q+g \leq 0.25$ である。)〕で示される、重量平均分子量やモノマー単位の構成比率等が異なったポリマー2種以上の組合せ、⑤上記一般式〔11〕で示されるポリマー1種以上と、上記一般式〔27〕で示されるポリマー1種以上との組合せ、⑥上記一般式〔12〕で示されるポリマー1種以上と、上記一般式〔27〕で示されるポリマー1種以上との組合せ、又は⑦上記一般式一般式〔11〕で示されるポリマー1種以上と、上記一般式〔12〕で示されるポリマー1種以上と、上記一般式〔27〕で示されるポリマー1種以上との組合せ等が挙げられる。上記に於て、一般式〔11〕で示されるポリマーは、一般式〔1〕で示されるポリマーのうち k が自然数であるものに相当し、一般式〔12〕で示されるポリマーは、一般式〔1〕で示されるポリマーのうち k が0であるもの並びに一般式〔25〕で示されるポリマーのうち h が0であるものに相当し、一般式〔27〕で示されるポリマーは、一般式〔25〕で示されるポリマーのうち h が自

然数であるものに夫々相当する。尚、上記一般式〔11〕、〔12〕及び〔27〕に於て、一般式〔8〕で示されるモノマー単位の割合は、好ましくは全モノマー単位中の10%以上、更に好ましくは10%~60%、更により好ましくは10%~50%である。本発明のレジスト組成物はポリマーとして、高解像性能、DOF、耐熱性、パターン形状、マスキニアリティ、エッチング耐性、近接効果の影響抑制等のレジスト性能を兼ね備えるために夫々の特徴を有する一般式〔24〕で示されるポリマー2種以上を併用することが特徴である。より好ましい具体例としては前記一般式〔11〕で示される異なったポリマー(例えば、重量平均分子量や各モノマー単位の構成比の異なったポリマー、異なった各モノマー単位から構成されるポリマー等が挙げられる。)2種以上の併用、一般式〔11〕で示されるポリマー1種以上と、一般式〔12〕で示されるポリマー1種以上の混合、前記一般式〔27〕で示される異なったポリマー(例えば、重量平均分子量や各モノマー単位の構成比の異なったポリマー、異なった各モノマー単位から構成されるポリマー等が挙げられる。)2種以上の併用、一般式〔27〕で示

されるポリマー1種以上と、一般式〔11〕で示されるポリマー1種以上の混合、又は一般式〔27〕で示されるポリマー1種以上と、一般式〔12〕で示されるポリマー1種以上の混合等が挙げられ、中でも一般式〔11〕で示されるポリマー1種以上と、一般式〔12〕で示されるポリマー1種以上を併用及び一般式〔27〕で示されるポリマー1種以上と、一般式〔11〕で示されるポリマー1種以上を併用するのが特に好ましい。

【0039】一般式〔11〕で示されるポリマーと、一般式〔12〕で示されるポリマーとの使用割合としては、通常、95：5～5：95であるが、ラインアンドスペース用として用いる場合は、光強度差の点から、通常95：5～50：50が好ましいが、耐熱性、パターン側壁形状の点を考慮すると90：10～50：50がより好ましい。また、コンタクトホール用として用いる場合は通常50：50～5：95であるが、解像性、DOFの点で有利な50：50～10：90がより好ましい。更に、一般式〔11〕、〔12〕又は〔27〕で示されるポリマーを夫々2種組合せて用いる場合の使用割合としては、通常、95：5～5：95である。また、一般式〔11〕で示されるポリマーと一般式〔27〕で示されるポリマー、又は一般式〔12〕で示されるポリマーと一般式〔27〕で示されるポリマーとの使用割合としては、通常、95：5～5：95であり、50：50～5：95がより好ましい。また、一般式〔11〕で示されるポリマーと一般式〔12〕で示されるポリマーと一般式〔27〕で示されるポリマーとの使用割合としては、通常、90：5：5～5：5：90、90：5：5～5：90：5又は5：90：5～5：5：90である。

【0040】本発明のレジスト組成物に使用される上記一般式〔1〕、一般式〔11〕、一般式〔12〕、一般式〔24〕、一般式〔25〕又は一般式〔27〕で示されるポリマーは、一般式〔7〕で示される官能基が既存のtert-ブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基、カルボン酸 tert-ブチルエステル基等の官能基と比較して酸の作用により極めて容易に保護基が脱離して水酸基となることに起因して、解像性能の向上、経時的なパターン寸法の維持(Delay Time)及びウェハー面内での寸法均一性等の点で極めて有利である。

【0041】また、ポリマー中に一般式〔26〕で示されるモノマー単位、より具体的には一般式〔10〕、一般式〔28〕等で示されるモノマー単位を適宜含有させることにより、現像時に現像速度を調整することができるので、アセタール基を官能基とするポリマーに共通してられる側壁荒れを改善し、近接効果の影響を抑制し、マスキリニアリティも向上させることができる。また、このモノマー単位を含有させることにより、ポリマー中の一般式〔8〕で示されるモノマー単位の含量を低

減出来ることに起因してポリマー全体の耐熱性向上にも大きく寄与する。

【0042】一般式〔8〕で示されるモノマー単位としては、例えばp-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体、p-又はm-ヒドロキシ- α -メチルスチレン誘導体等のモノマー由来のモノマー単位が挙げられ、それ等のモノマーの具体例としては、例えばp-又はm-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-ベンジルオキシエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-n-ブトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-(1,1-ジメチルエトキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メチル-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メトキシプロポキシスチレン、p-又はm-1-エトキシプロポキシスチレン、p-又はm-1-メトキシブトキシスチレン、m-又はp-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン、m-又はp-1-エトキシ-1-シクロヘキシルメトキシスチレン、p-又はm-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-又はm-(α -エトキシベンジル)オキシスチレン、p-又はm-(α -エトキシ-(4-メチルベンジル))オキシスチレン、p-又はm-(α -エトキシ-(4-メトキシベンジル))オキシスチレン、p-又はm-(α -エトキシ-(4-ブロムベンジル))オキシスチレン、p-又はm-1-エトキシ-2-メチルプロポキシスチレン及びこれ等p-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体と同様の置換基を有するp-又はm-ヒドロキシ- α -メチルスチレン誘導体が挙げられる。

【0043】また、一般式〔9〕で示されるモノマー単位具体例としては、例えばp-又はm-ビニルフェノール、p-又はm-ヒドロキシ- α -メチルスチレン等に由来するモノマー単位等が挙げられる。

【0044】一般式〔10〕で示されるモノマー単位としては、具体的には例えばスチレン、p-又はm-メチルスチレン、p-又はm-tert-ブチルスチレン、p-又はm-メトキシスチレン、p-又はm-エトキシスチレン、p-又はm-イソプロポキシスチレン、p-又はm-tert-ブトキシスチレン、p-又はm-シクロヘキシルオキシスチレン、p-又はm-1-メチルシクロヘキシルオキシスチレン、p-又はm-1-メチルシクロペンチルオキシスチレン、p-又はm-テトラヒドロピラニルオキシスチレン、p-又はm-アセチルオキシスチレン、p-又はm-イソブタノイルオキシスチレン、p-又はm-ピバロイルオキシスチレン、p-又はm-シクロヘキシルカルボニルオキシスチレン、p-又はm-ベンゾイルオキシス

チレン、p-又はm-(4-メチルベンゾイル)オキシスチレン、p-又はm-1-ナフトイルオキシスチレン、p-又はm-2-ナフトイルオキシスチレン、p-又はm-メトキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-エトキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-イソプロポキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-イソブトキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-sec-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-イソペンチルオキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-tert-ペンチルオキシカルボニルオキシスチレン、p-又はm-ビニルフェノキシ酢酸 1-メチルシクロペンチル、p-又はm-ビニルフェノキシ酢酸 1-メチルシクロヘキシル、p-又はm-ビニルフェノキシ酢酸 テトラヒドロピラニル、p-又はm-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル等のモノマー単位及びこれ等スチレン誘導体と同様な置換基を有する α -メチルスチレン誘導体等のモノマー由来のモノマー単位が挙げられる。一般式〔28〕で示されるモノマー単位としては、具体的には例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸 tert-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル等のモノマー由来のモノマー単位が挙げられる。

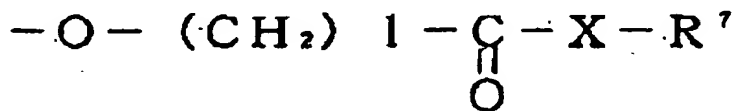
【0045】一般式〔24〕、一般式〔1〕又は一般式〔25〕で示されるポリマーに於て、上記一般式〔8〕で示されるモノマー単位及び一般式〔26〕で示されるモノマー単位の一般式〔24〕で示されるポリマー中に占める構成比率、上記一般式〔8〕で示されるモノマー単位及び一般式〔10〕で示されるモノマー単位の一般式〔1〕で示されるポリマー中に占める構成比率、又は、一般式〔8〕で示されるモノマー単位及び一般式〔28〕で示されるモノマー単位の一般式〔25〕で示されるポリマー中に占める構成比率は、夫々のポリマーに於て両者の合計が通常10~90モル%であり、何れの場合も本発明のレジスト組成物として使用可能であるが解像性能、ポリマーの耐熱性、基板との密着性及びマスクリニアリティを極めて良好にするという観点からは20~50モル%が好ましい。

【0046】また、一般式〔26〕、一般式〔10〕又は一般式〔28〕で示されるモノマー単位が、一般式〔24〕、一般式〔1〕又は一般式〔25〕で示されるポリマー中に占める構成比率は夫々のポリマーに於て通常0~25モル%であるが、解像性能の低下を抑制しながら、側壁荒れやマスクリニアリティを良好に出来、近接効果の影響を軽減出来るという点で0~20モル%が好ましい。また、本願発明に係る一般式〔11〕で示されるポリマーと一般式〔12〕で示されるポリマーとを組合せて用いる場合の上記一般式〔8〕で示されるモノマー単位及び一般式〔10〕で示されるモノマー単位の一般式〔11〕で示されるポリマー中に占める構成比率は、両者の合計が通常10~90モル%であり、何れの場合も本発明のレジスト組成物として使用可能であるが解像性能、ポリマーの耐熱性、基板との密着性及びマスクリニアリティを極めて良好にするという観点から20~50モル%が特に好ましい。

【0047】また、一般式〔10〕又は一般式〔28〕で示されるモノマー単位が一般式〔11〕又は一般式〔27〕で示されるポリマー中に占める構成比率は、夫々のポリマーに於て通常5~25モル%であるが、特に解像性能の低下を抑制しながら、側壁荒れやマスクリニアリティを良好に出来、近接効果の影響を軽減出来るという点で10~20モル%が好ましい。

【0048】一般式〔12〕で示されるポリマーに於て、上記一般式〔8〕で示されるモノマー単位が一般式〔12〕で示されるポリマー中に占める構成比率は通常10~90モル%であるが、解像性能、Delay Timeの影響抑制効果、基板との密着性の改善等の点から20~50モル%が特に好ましい。一般式〔1〕で示されるポリマー2種の組合せの好ましい例としては、第一のポリマーはR¹及びR²が夫々独立して水素原子又はメチル基であり、R³及びR⁴は何れか一方が水素原子又は炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、R⁵が炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラルキル基であり、R⁶が炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基又は下記一般式〔2〕

【化32】



(式中、R⁷は炭素数1~8の直鎖状又は分枝状のアルキル基、フェニル基又は飽和複素環オキシ基であり、Xは単結合又は酸素原子であり、1は0又は1である。)で示される基であり、m及びnが夫々独立して自然数で

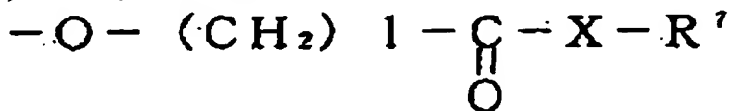
あり、kが自然数(但し、0.10≤m+k/m+n+k≤0.90で且つ0<k/m+n+k≤0.25である。)であり、第二のポリマーはkが0で、R¹~R⁵、m及びnは第一のポリマーのそれらと同じものであるものが挙げら

れる。更に好ましい例としては、一般式〔1〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^1 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^2 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^3 が炭素数3～8の分枝状又は環状のアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ビバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であり、 m 及び n が夫々独立して自然数であり、 k が自然数（但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。）であり、第二のポリマーは k が0で、 $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n は第一のポリマーのそれらと同じものが挙げられる。更にまたより好ましい例としては、一般式〔1〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^1 が炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 R^2 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^3 がイソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テ

ラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ビバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であり、 m 及び n が夫々独立して自然数であり、 k が自然数（但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。）であり、第二のポリマーは k が0で、 $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n は第一のポリマーのそれらと同じものであるものが挙げられる。一般式〔1〕で示されるポリマー1種以上と一般式〔25〕で示されるポリマー1種以上との組合せの好ましい例としては、一般式〔1〕で示されるポリマーは R^1 及び R^2 は夫々独立して酸素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は何れか一方が酸素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラルキル基であり、 R^6 が炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基又は下記一般式〔2〕

〔0049〕

〔化33〕



〔0050〕（式中、 R^7 は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アリール基、又は飽和複素環基を表し、 X は単結合又は酸素原子を表し、 1 は0又は自然数を表す。）を表し、 m 及び n は夫々独立して自然数を表し、 k は0又は自然数（但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 \leq k/m+n+k \leq 0.25$ である。）で示されるポリマーであり、一般式〔25〕で示されるポリマーは R^1 及び R^2 は夫々独立して酸素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は何れか一方が酸素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラルキル基であり、 R^{23} が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基を表し、 m 及び n は夫々独立して自然数を表し、 h は0又は自然数（但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 \leq h/m+n+h \leq 0.25$ である。）で示されるポリマーが挙げられる。

〔0051〕更に好ましい例としては、一般式〔1〕で示されるポリマーと一般式〔25〕で示されるポリマーとを含んで成り、一般式〔1〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭

素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^6 が炭素数3～8の分枝状又は環状のアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ビバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であり、 m 、 n 及び k は夫々独立して自然数（但し、 $0.10 \leq m+k/m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k/m+n+k \leq 0.25$ である。）であり、一般式〔25〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{23} が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7～9の有橋脂環式炭化水素基を表し、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数（但し、 $0.10 \leq m+h/m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h/m+n+h \leq 0.25$ である。）であるものが挙げられる。

〔0052〕更に特に好ましい例としては、一般式〔1〕で示されるポリマーと一般式〔25〕で示されるポリマーとを含んで成り、一般式〔1〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が酸素原子であり、 R^4 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^6 がイソプロポキシ基、tert-ブトキシ

基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、アセチルオキシ基、ビバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基であり、 m 、 n 及び k は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+k$ 、 $m+n+k \leq 0.90$ で且つ $0 < k$ 、 $m+n-k \leq 0.25$ である。)であり、一般式〔25〕で示されるポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 は炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{23} がメチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h$ 、 $m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h$ 、 $m+n-h \leq 0.25$ である。)であるものが挙げられる。

【0053】一般式〔25〕で示されるポリマー2種の組合せの好ましい例としては、第一のポリマーは R^1 及び R^2 は夫々独立して水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は何れか一方が水素原子又は炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、他方が炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又はアラキル基であり、 R^{23} は炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7~9の有橋脂環式炭化水素基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h$ 、 $m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h$ 、 $m+n-h \leq 0.25$ である。)であり、第二のポリマーは h が0で $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n が第一のポリマーのそれ等と同じものであるものが挙げられる。

【0054】更に好ましい例としては、一般式〔25〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 は炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{23} は炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数7~9の有橋脂環式炭化水素基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h$ 、 $m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h$ 、 $m+n-h \leq 0.25$ である。)であり、第二のポリマーは h が0で $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n が第一のポリマーのそれ等と同じものであるものが挙げられる。

【0055】更に特に好ましい例としては、一般式〔25〕で示されるポリマー2種を含んで成り、第一のポリマーは R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 は炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^5 が炭素数1~6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、 R^{23} はメチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基又はノルボルニル基であり、 m 、 n 及び h は夫々独立して自然数(但し、 $0.10 \leq m+h$ 、 $m+n+h \leq 0.90$ で且つ $0 < h$ 、 $m+n-h \leq$

0.25 である。)であり、第二のポリマーは h が0で $R^1 \sim R^5$ 、 m 及び n が第一のポリマーのそれ等と同じものであるものが挙げられる。

【0056】一般式〔1〕で示される第一のポリマーと第二のポリマーの好ましい使用割合としては95:5~5:95の範囲が挙げられる。

【0057】一般式〔1〕で示されるポリマーと一般式〔25〕で示されるポリマーの好ましい使用割合としては95:5~5:95の範囲が挙げられる。

【0058】一般式〔25〕で示される第一のポリマーと第二のポリマーの好ましい使用割合としては95:5~5:95の範囲が挙げられる。

【0059】一般式〔24〕、一般式〔1〕及び一般式〔25〕で示されるポリマーの平均分子量としてはレジスト組成物として利用可能なものであれば特に限定することなく挙げられるが、好ましい範囲としてはポリスチレンを標準とするGPC測定法により求めた重量平均分子量(Mw)が通常、3,000~50,000程度、好ましくは5,000~25,000程度であり、また、一般式〔24〕、一般式〔1〕又は一般式〔25〕で示されるポリマーの重量平均分子量と数平均分子量との比率(分散度: Mw/Mn)は1.0~2.5の範囲が好ましいが、特に一般式〔1〕で示されるポリマーの分散度は現像時に露光部位の現像液に対する溶出速度が均等となり、その結果、パターン側壁を良好にし、且つ耐熱性も高くなる1.0~1.5の範囲がより好ましい。

【0060】一般式〔11〕で示される3元ポリマーの具体例としては、例えばポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-1-メチルシクロヘキシルオキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-エトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)、ポリ(m-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/m-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-

酢酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(m-1-メトキシエトキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、m-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-イソプロポキシエトキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン/p-メトキシスチレン)、ポリ(p-1,1-ジメチルエトキシエトキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、m-メトキシスチレン)、ポリ(p-1,1-ジメチルエトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-n-プロポキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-n-プロポキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルベンゾイルオキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシシクロヘキシルメトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ[p-(α -エトキシ-(p-メチルベンジル))オキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン]、ポリ[p-(α -エトキシ-(p-ブロムベンジル))オキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン]等が挙げられる。

【0061】一般式[12]で示される2元ポリマーの

具体例としては、例えばポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-イソプロポキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1,1-ジメチルエトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1,1-ジメチルエトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシシクロヘキシルメトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ[p-(α -エトキシベンジル)オキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン]、ポリ[p-(α -エトキシ-(p-メチルベンジル))オキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン]等が挙げられる。

【0062】また、一般式[27]で示される3元ポリマーの具体例としては、例えばポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸エチル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸ノルボルニル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(p-1-エト

キシプロボキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシプロボキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸ノルボルニル)、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸メチル)、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸イソボルニル)、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メタクリル酸メチル)、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸メチル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸シ

クロヘキシル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸イソボルニル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メタクリル酸イソボルニル)等が挙げられる。

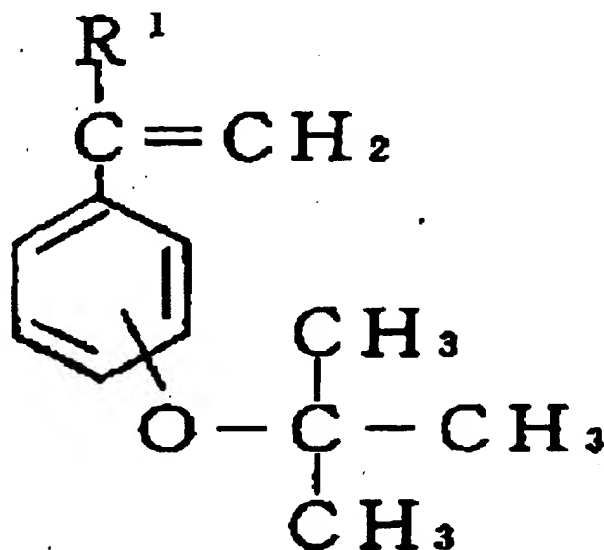
【0063】一般式〔24〕で示されるポリマーの中、例えば一般式〔1〕で示されるポリマーは、例えば下記a)～d)等を示す方法により容易に得る事が出来る。

a)方法-1(一般式〔1〕に於てk=0でR²が水素原子、アルキル基、直鎖状のアルコキシ基であるポリマーの製造法)

下記一般式〔13〕

【0064】

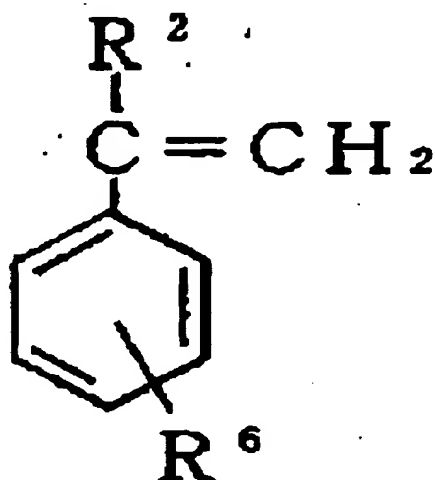
【化34】



【0065】(式中、R¹は前記と同じ。)で示されるモノマーと、任意の量の下記一般式〔14〕

【0066】

【化35】



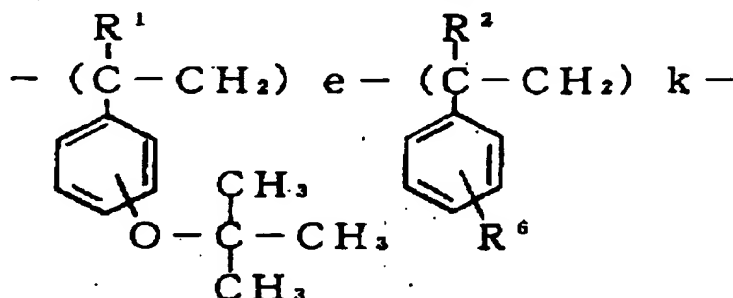
【0067】(式中、 R^2 及び R^6 は前記と同じ。)で示されるモノマーとを、ポリマー製造法の常法に従い、例えばラジカル重合開始剤〔例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸エチル)、2,2'-アゾビス(2-メチル酪酸メチル)等のアゾ系重合開始剤やベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジtert-ブチルパーオキシ

ド、tert-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。〕の存在下、トルエン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、2-メトキシプロパノール、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等の有機溶剤中、窒素又はアルゴン気流下、50~120℃で1~10時間重合反応させる。尚、重合開始剤としては、溶解性が高いため低分子量のポリマーが得られ易く、且つ安全性や毒性の点で有利な非ニトリル系の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸エチル)、2,2'-アゾビス(2-メチル酪酸メチル)がより好ましい。

【0068】また、この他、分散度の小さいポリマーを得る目的ではn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、ナフタレンナトリウム、tert-ブチルリチウム、クミルカリウム、ナフタレンカリウム等の触媒下、エチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、トルエン等の脱水された有機溶剤中で窒素又はアルゴン気流中、-78℃~25℃で1~10時間反応させるアニオンリビング重合が好ましい。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行って、下記一般式〔15〕

【0069】

〔化36〕



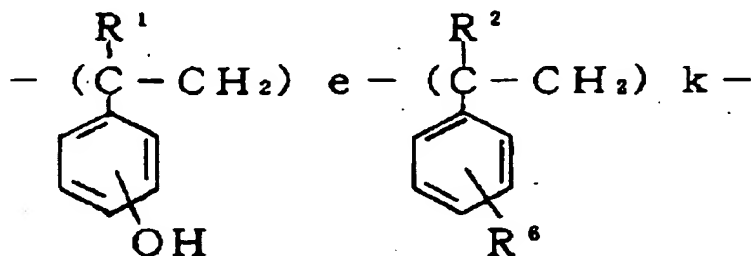
【0070】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 及び k は前記と同じであり、 e は自然数を表す(但し、 $0.75 \leq e/(k+e) \leq 0.99$ である。)。〕で示されるコポリマーを単離する。

【0071】次いでこのコポリマーをテトラヒドロフラン、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等の有機溶剤中、適当な酸〔例えば、硫酸、リン

酸、塩酸、臭化水素酸等の無機酸及びその他のルイス酸、p-トルエンスルホン酸、10-カンファースルホン酸、マロン酸、シュウ酸等の有機酸が好ましい。〕と30~110℃で1~20時間反応させて、官能基であるtert-ブチル基を完全に脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行って、下記一般式〔16〕

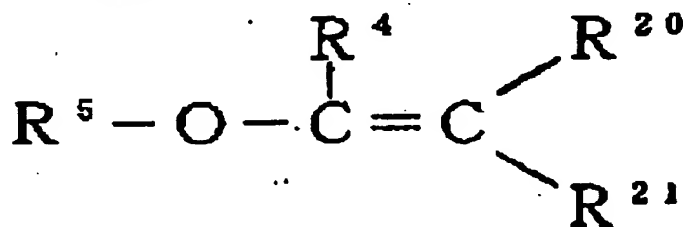
【0072】

〔化37〕



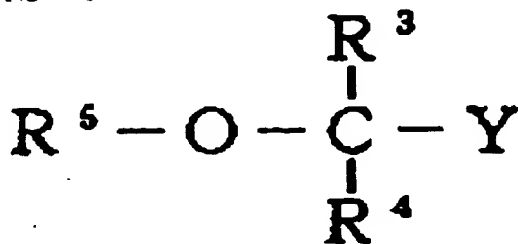
【0073】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 e 及び k は前記と同じ。)で示されるヒドロキシスチレンコポリマーを単離する。更にこのコポリマーと任意の量の下記一般式

〔17〕
【0074】
〔化38〕



【0075】(式中、 R^4 及び R^5 は前記と同じであり、 R^{20} は水素原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基、又は置換されていても良いフェニル基を表し、 R^{21} は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、また、 R^{20} と R^{21} とでメチレン鎖を形成していても良い。)で示されるエチルエーテル化合物とを、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、塩化メチレン、1,2-ジメトキシエタン、エチルエーテル、酢酸エチル等の有機溶剤中、適当な触媒〔例えば、硫酸、塩酸、オキシ塩化磷、p-トルエンスルホン酸、10-カンファースルホン酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等〕の存在下、10～100℃で1～30時間反応させ、前記一般式〔7〕で示される官能基を任意の割合で化学的に導入させる。また、この他、一般式〔16〕で示されるコポリマーと任意の量の下記一般式〔18〕

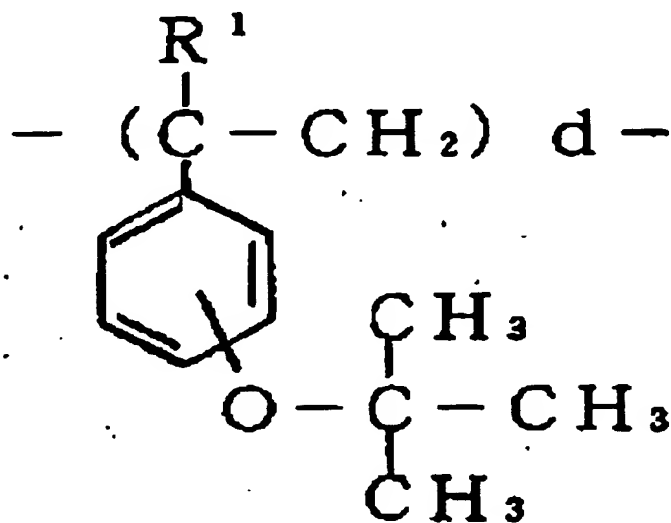
【0076】
〔化39〕



【0077】(式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同じであり、 Y はハロゲン原子を表す。)で示される化合物とを、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、塩化メチレン、1,2-ジメトキシエタン、エチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、酢酸エチル等の有機溶剤中、適当な脱ハロゲン化水素剤〔例えば、アンモニア、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、ピコリン等〕の存在下、-10～100℃で1～30時間反応させ、前記一般式〔7〕で示される官能基を任意の割合で化学的に導入させても良い。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、前記一般式〔1〕で示されるポリマーを単離する。

【0078】b)方法-2(一般式〔1〕に於て $k=0$ で $R^5=\text{tert-ブトキシ基}$ のポリマーの製造)
上記一般式〔13〕で示されるモノマーを方法-1と同様の操作法により重合させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式〔19〕

【0079】
〔化40〕

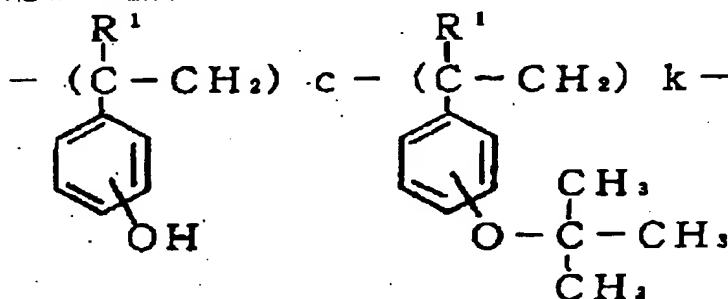


【0080】(式中、 R^1 は前記と同じ、 d は自然数を表す。)で示されるホモポリマーを単離する。次いでこのホモポリマーをテトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 tert -ブタノール等の有機溶剤中、適当な酸[例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸等の無機酸及びその他のルイス酸、 p -トルエンスルホ

ン酸、10-カンファースルホン酸、マロン酸、シュウ酸等の有機酸が好ましい。]と30~100°Cで1~10時間反応させて官能基である tert -ブチル基を任意の割合で脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、下記一般式〔20〕

【0081】

〔化41〕



【0082】(式中、 R^1 、 R^2 及び k は前記と同じであり、 $\text{c} = \text{m} + \text{n}$ である。)で示されるヒドロキシステレンコポリマーを単離する。次いでこのポリマーに方法-1と同様の操作法により上記一般式〔7〕で示される官能基を導入させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、前記一般式〔1〕で示されるポリマーを単離

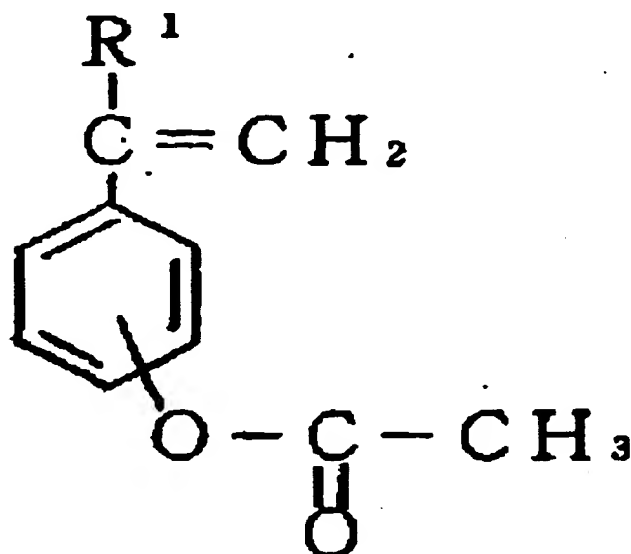
する。

【0083】 c 方法-3(一般式〔1〕に於て $\text{k} = 0$ のポリマーの製造)

上記一般式〔13〕又は下記一般式〔21〕

【0084】

〔化42〕

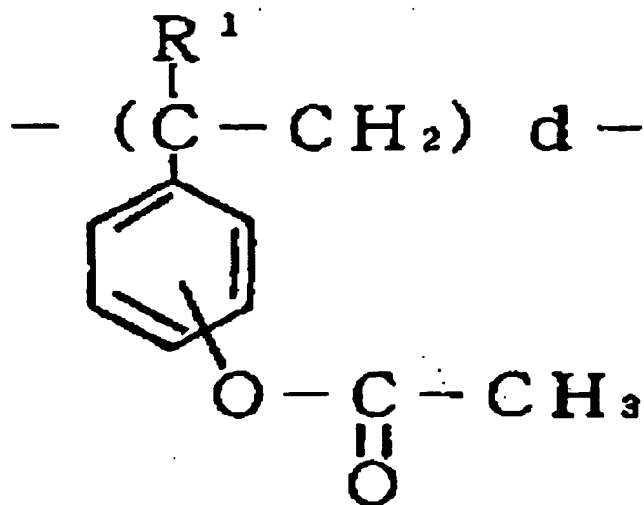


【0085】(式中、 R^1 は前記と同じ。)で示されるモノマーを方法-1と同様な操作法で夫々、重合反応させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、上

記一般式[19]又は下記一般式[22]

【0086】

【化43】

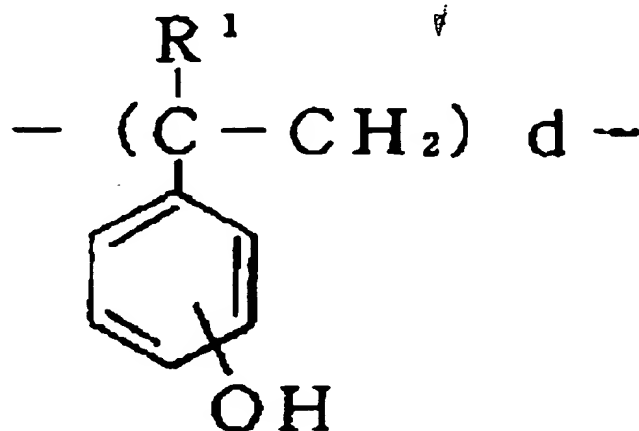


【0087】(式中、 R^1 及び d は前記と同じ。)で示されるホモポリマーを単離する。次いでこのホモポリマーをテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、 n -プロパール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、水等の溶剤中、要すれば窒素気流中、適当な塩基〔例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、ヒドロキシルアミン、各種テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液、各種トリアルキルアミン類、各種トリアラルキルアミン類等

が好ましい。〕、又は適当な酸〔例えば、硫酸、塩酸、リン酸、臭化水素酸等の無機酸及びその他のルイス酸、 p -トルエンスルホン酸、10-カンファースルホン酸、マロン酸、シュウ酸等が好ましい。〕の存在下で $10 \sim 70^\circ\text{C}$ で30分～10時間反応させて官能基である $tert$ -ブチル基又はアセチル基を完全に脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って行い、下記一般式[23]

【0088】

【化44】



【0089】(式中、 R^1 及び d は前記と同じ。)で示されるヒドロキシステレンポリマーを単離する。更にこのホモポリマーに方法-1と同様の操作法により上記一般式[7]で示される官能基を導入させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、上記一般式[1]で示されるポリマーを単離する。

【0090】 d)方法-4(一般式[1]に於て $k \neq 0$ で、 R^2 が分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基又は一般式[2]で示される基であるポリマーの製造)

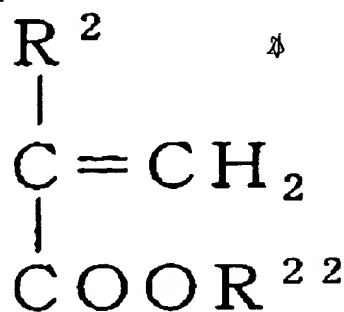
上記、方法-3で得られた一般式[23]で示されるホモポリマーをテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、塩化メチレン、1,3-ジオキソラン、メタノール、エタノール、 n -ブタノール、イソブタノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、塩化メチレン等の有機溶剤中、適当な塩基(例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、 N -メチル-2-ピロリドン、ピペリジン、各種テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液、各種トリアルキルアミン類、各種トリアルアルキルアミン類等が好ましい。)の存在下、任意の量の水酸基の保護剤、例えば二炭酸ジ- $tert$ -ブチル等の二炭酸ジアルキル、クロル炭酸メチル等のクロル炭酸アルキル、2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、モノクロル酢酸 $tert$ -ブチル、モノクロル酢酸 1-メチルシクロヘキシル、イソブテン、ジアルキル硫酸、ヨウ化アルキル、塩化 1-メチルシクロヘキシル等と10~100°Cで30分~30時間反応させ、反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、前記一般式[16]で示されるコポリマーとする。

【0091】更にこのコポリマーに方法-1と同様な操

作法により上記一般式[7]で示される官能基を導入させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、前記一般式[1]で示されるポリマーを単離する。

【0092】一般式[25]で示されるポリマーについても、一般式[14]で示されるモノマーの代りに、例えば一般式[30]

【化45】

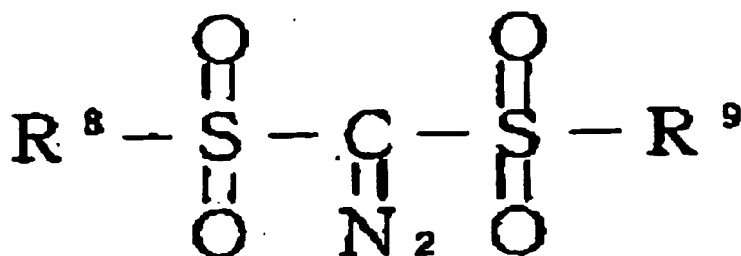


(式中、 R^{22} は前記と同じ。)を用いる以外は上記した一般式[1]を得る方法に準じて合成すれば同様に得ることができる。

【0093】本発明のレジスト組成物は、本発明に係るポリマー以外に感放射線照射により酸を発生する感光性化合物(以下、「酸発生剤」と略記する。)として、下記一般式[3]で示される化合物1種以上と、下記一般式[4]で示される化合物及び一般式[6]で示される化合物からなる群から選ばれた1種以上とが他の構成成分として含まれる。これ等の構成成分は溶剤に溶解された状態で使用に供されるのが一般的である。

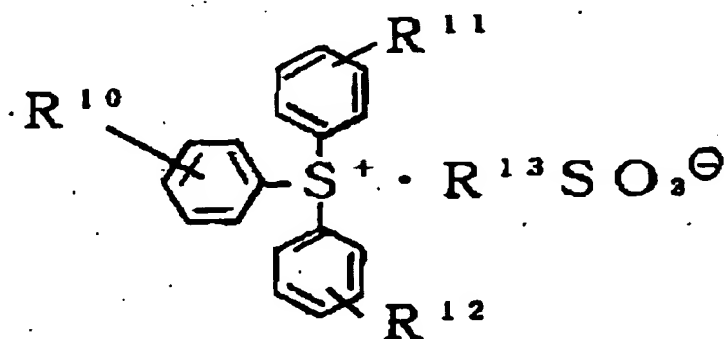
【0094】

【化46】



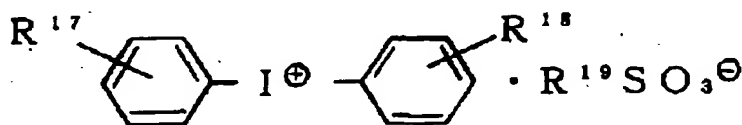
【0095】〔式中、 R^8 及び R^9 は前記と同じ。〕
【0096】

【化47】



【0097】〔式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は前記と同じ。〕

【0098】
【化48】



【0099】〔式中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は前記と同じ。〕

一般式〔3〕に於て R^8 で示される炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基としては、例えばイソプロピル基、シクロプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、イソヘプチル基、tert-オクチル基等が挙げられる。

【0100】一般式〔3〕に於て R^9 で示される炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、オクチル基、tert-オクチル基等が挙げられる。

【0101】一般式〔3〕に於て R^9 で示されるアラル

キル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0102】一般式〔4〕に於て R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} で示される炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0103】また、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} で示される炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、1-メチルシクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙

げられる。

【0104】一般式〔5〕に於て R^{16} で示される炭素数1~12の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられ、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等が挙げられる。

【0105】また、一般式〔4〕に於て $R^{10} \sim R^{12}$ で示されるハロゲン原子及び一般式〔5〕に於て $R^{14} \sim R^{16}$ で示されるハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等が挙げられる。

【0106】一般式〔6〕に於て R^{17} 及び R^{18} で示される炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基等が挙げられ、炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等が挙げられる。

【0107】また、一般式〔6〕に於て R^{19} で示される炭素数1~12の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基で置換されたフェニル基のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。

【0108】本発明に於て用いられる好ましい酸発生剤の具体例を挙げると、一般式〔3〕で示される酸発生剤としては、例えば1-シクロヘキシルスルホニル-1- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1,1-ジメチルプロピルスルホニル) ジアゾメタン、1-*n*-ブチルスルホニル-1- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、1- (1-メチルエチルスルホニル) -1-ペンシルスルホニルジアゾメタン、ビス (tert-オクチルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

【0109】一般式〔4〕で示される酸発生剤としては、例えばトリフェニルスルホニウム・ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・*p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム・2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・ピリジン-3-スルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・*p*-トルエンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・ベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・4-*n*-オクチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・4-メトキシベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・4-tert-ブチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・4-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・4-クロロベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・ピリジン-3-スルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・4-エチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・2,4-ジメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*p*-トリルスルホニウム・2,5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・*p*-トルエンスルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・2,4-ジメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・2,5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・ベンゼンスルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・4-tert-ブチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-*o*-トリルスルホニウム・3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、*p*-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・*p*-トルエンスルホネート、*p*-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、*p*-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・4-メトキシベンゼンスルホネート、*p*-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム・4-クロロベンゼンスルホネート、*p*-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム・*p*-トルエンスルホネート、*p*-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、*p*-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム・*p*-トルエンスルホネート、*p*-

メトキシフェニルジフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエンシルホネート、p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム・p-クロルベンゼンシルホネート、トリフェニルスルホニウム・1-ナフタレンシルホネート、トリフェニル p-トリリスルホニウム・1-ナフタレンシルホネート、ジフェニル p-トリリスルホニウム・2-ナフタレンシルホネート、p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・1-ナフタレンシルホネート、p-tert-ブチルジフェニルスルホニウム・1-ナフタレンシルホネート、ジフェニル p-フェニルチオフェニルスルホニウム・p-トルエンシルホネート、ジフェニル p-フェニルチオフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート等が挙げられる。

【0110】一般式〔6〕で示される酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウム・p-トルエンシルホネート、ジフェニルヨードニウム・10-カンファースルホネート、p-メトキシフェニルフェニルヨードニウム・p-トルエンシルホネート、p-メトキシフェニルフェニルヨードニウム・10-カンファースルホネート、ビス(p-メチルフェニル)ヨードニウム・p-トルエンシルホネート、ビス(p-メチルフェニル)ヨードニウム・ベンゼンシルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム・p-トルエンシルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム・ベンゼンシルホネート、ビス(p-tert-ブトキシフェニル)ヨードニウム・p-トルエンシルホネート、ビス(p-tert-ブトキシフェニル)ヨードニウム・10-カンファースルホネート、ビス(p-tert-ブトキシフェニル)ヨードニウム・ベンゼンシルホネート、ジフェニルヨードニウム・1-ナフタレンシルホネート、ジフェニルヨードニウム・2-ナフタレンシルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム・1-ナフタレンシルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム・2-ナフタレンシルホネート等が挙げられる。

【0111】本発明の上記酸発生剤に於て、上記一般式〔3〕で示される酸発生剤は、例えば日本特許第2500533号等に従って容易に合成出来る。一般式〔4〕で示される酸発生剤は、例えば橋本等、日本化学雑誌、87(10)巻、63頁(1966年)及びY. Endo等、Chem. Pharm. Bull., 29(12)巻、3753頁(1981年)等により容易に合成出来る。また、一般式〔6〕で示される酸発生剤は、例えばF. M. Beringer等、J. Am. Chem. Soc., 81巻、342頁(1959年)及びF. M. Beringer等、J. Am. Chem. Soc., 75巻、2705頁(1953年)等により容易に合成出来る。

【0112】本発明のレジスト組成物は、一般式〔1〕で示されるポリマー2種以上と、248.4 nm付近の光透過

性が良好でレジスト組成物の高透明性が維持出来、露光後の加熱処理(PEB)温度依存性が少なく、且つ露光により弱酸を発生する一般式〔3〕で示される酸発生剤と、一定の露光量に対して酸発生効率が高く、強酸を発生する一般式〔4〕、又は一般式〔6〕で示される酸発生剤とを組合せてなることにより、0.20 μ m以下、より具体的には0.18 μ m以下の超微細デザインルールでも解像性、DOF、ウェハー面内の寸法均一性等を保持したままで側壁荒れが改善され、パターン裾部分の形状改善(裾引き形状の改善)及びスカム除去される点に最大の特徴を有する。酸発生剤の組合せとしては一般式〔3〕で示される酸発生剤と一般式〔4〕で示される酸発生剤がパターン裾部分の形状改善及びスカム除去の点からより好ましい。

【0113】一般式〔4〕又は一般式〔6〕で示される酸発生剤は、一般にオニウム塩と呼ばれているものであるが、本発明に於てはこれらオニウム塩のカウンターアニオンがベンゼンシルホネート、p-トルエンシルホネート等の芳香環を有するもの、或は10-カンファースルホネート等の脂肪族環(多環)を有するものとなっている点に大きな特徴を有し、であるがために従来から使用されているトリフルオロメタンスルホネート等をカウンターアニオンとして有するものに比してDelay Timeの影響を全く受けず寸法変動しない、矩形のパターン形状が得られる等の優れた効果が得られる。

【0114】尚、一般式〔4〕又は一般式〔6〕で示される酸発生剤に於ける、カウンターアニオンを露光により超強酸を発生する既存の CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 及び BF_4^- 等としたものは、Delay Timeの影響に起因する寸法制御性不良、パターン形状不良、貯蔵安定性不良等の点から本発明に於ては全く使用出来ない。

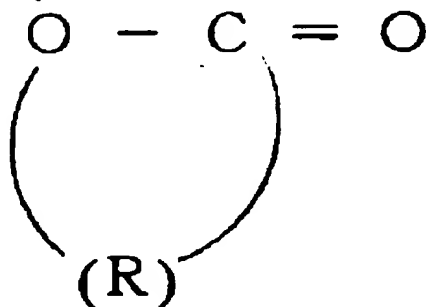
【0115】本発明で使用される2種以上の酸発生剤の使用割合は、本発明の目的を達し得る比率であれば特に限定されないが、例えば一般式〔3〕で示される1種以上の酸発生剤100重量部に対して一般式〔4〕又は一般式〔6〕で示される酸発生剤は10~100重量部、好ましくは10~50重量部である。

【0116】本発明のレジスト組成物で用いられる溶剤としては、ポリマーと、酸発生剤及び必要に応じて使用される塩基性化合物、遠紫外線吸収剤、酸性化合物や界面活性剤等の添加物等とを溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常は成膜性が良好で、且つ220~400 nm付近に吸収を有しないものが好ましく、例えば、①エーテル基含有アルキレングリコールエステル、②カルボン酸エステル、③アミド化合物、④ケトン化合物、⑤ラクトン化合物、⑥アルキレングリコールエーテル化合物、⑦N-アルキルピロリドン等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし二種以上併用してもよい。これら溶媒のなかで、微粒子の発生が抑制されること及び保存安定性が優れていること等の観点から、ラクトン化合物或

はラクトン化合物とエーテル基含有アルキレングリコールエステルとの併用が好ましい。上記①の具体例としては、例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が、②の具体例としては、例えば乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル等が、③の具体例としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が、④の具体例としては、例えばシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン等が、⑤の具体例としては、例えば一般式

〔31〕

〔化49〕



(式中、Rは炭素数2～4の直鎖状又は分枝状アルキレン基を示す)で表される化合物等[Rとしては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、メチルエチレン基、メチルプロピレン基、エチルエチレン基等が挙げられ、具体的化合物としては、例えばβ-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる]が、⑥の具体例としては、例えば1,4-ジオキサソラン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル等が、そして⑦の例としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等が、それぞれ挙げられる。又、ラクトン化合物とエーテル基含有アルキレングリコールエステルとの併用の具体例としては、例えばプロピレングリコールモノメチルアセテートとβ-プロピオラクトン又はγ-ブチロラクトンとの併用等が挙げられる。

【0117】本発明に係るポリマーと酸発生剤とのレジスト組成物に於ける混合比は、全ポリマー100重量部に対して通常全酸発生剤は1～30重量部、好ましくは1～20重量部である。また、本発明のレジスト組成物中の溶剤の量としては、本発明に係るポリマーと酸発生剤及び必要に応じて添加されるその他の添加物を溶解した結果得られるポジ型レジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることはない

が、通常ポリマー1重量部に対して1～20重量部、好ましくは1.5～10重量部である。

【0118】本発明のレジスト組成物は、通常前記の3成分(本発明に係るポリマー、酸発生剤及び溶剤)を主たる構成成分とするが、この他に塩基性化合物、側壁形状を良好にしたり、基板との界面のスカムや引きを改善する目的で必要に応じて遠紫外線吸収剤や酸性化合物を添加してもよい。また、成膜性の向上、ストリーションや濡れ性の改善を目的として界面活性剤を添加しても良い。本発明のレジスト組成物に於て必要に応じて使用される塩基性化合物としては、例えばピリジン、ピペリジン、ピコリン、トリエチルアミン、プロピルアミン、トリn-ブチルアミン、トリn-オクチルアミン、ジオクチルメチルアミン、トリn-ベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリn-プロパノールアミン、ジメチルジシロキサン、ジメチルヘキサジシロキサン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラn-プロピルアンモニウムヒドロキシド、ポリビニルピリジン、ポリ(ビニルピリジン/メチルメタクリレート)等が挙げられる。これらは、単独で用いても、適宜2種以上組合せて用いてもよい。

【0119】本発明のレジスト組成物に於て必要に応じて使用される遠紫外線吸収剤としては、例えば9-ジアゾフルオレン及びその誘導体、1-ジアゾ-2-テトラロン、2-ジアゾ-1-テトラロン、9-ジアゾ-10-フェナントロン、2,2',4,4'-テトラキス(o-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルオキシ)ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1,2,3-トリス(o-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルオキシ)プロパン、アントラセン誘導体[例えば9-(2-メトキシエトキシ)メチルアントラセン、9-(2-エトキシエトキシ)メチルアントラセン、9-ビバロイルオキシメチルアントラセン、9-ブタノイルオキシメチルアントラセン、9-(4-メトキシブトキシ)メチルアントラセン等]、酢酸9-アントラセンメチル、ジヒドロキシフラバノン、ジフェニルスホン、クエルセチン、トリヒドロキシフラバノン、テトラヒドロキシフラバノン、4',6'-ジヒドロキシ-2-ナフトベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、9-ジアゾ-10-フェナントロン等が使用可能である。中でも248.4 nm付近に強い吸収を持つ2-ジアゾ-10-フェナントロン、アントラセン誘導体が特に好ましい。

【0120】また、本発明のレジスト組成物に於て必要に応じて使用される酸性化合物としては、例えばフタル酸、コハク酸、マロン酸、安息香酸、サリチル酸、m-ヒ

ドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-アセチル安息香酸、*o*-アセチルオキシ安息香酸、*o*-ニトロ安息香酸、チオサリチル酸、チオニコチン酸、ジフェノール酸等の有機酸の他、サリチルアルデヒド、コハク酸イミド、フタル酸イミド、サッカリン、アスコルビン酸等が挙げられる。

【0121】更に、本発明のレジスト組成物に於て必要に応じて使用される界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤、これら以外に市販の各種ノニオン系界面活性剤、フッ素含有ノニオン系界面活性剤、フッ素含有カチオン系界面活性剤、フッ素含有アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が挙げられる。本発明に於ては、前記の界面活性剤の中、レジスト膜の成膜性が良好な、例えばフロラード（住友スリーエム(株)商品名）、サーフロン（旭硝子(株)商品名）、ユニダイン（ダイキン工業(株)商品名）、メガファック（大日本インキ(株)商品名）、エフトップ（トーケムプロダクツ(株)商品名）等のフッ素含有ノニオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンセチルエーテル等がより好ましい。

【0122】更にまた、この分野で使用される可塑剤として、例えばフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジプロピル等が挙げられる。

【0123】本発明のレジスト組成物は通常の半導体基板上でも感放射線吸収性被膜（反射防止膜）を形成させた半導体基板上のどちらでも使用可能であるが、特に感放射線吸収性被膜を形成させた半導体基板上での使用がより効果的である。

【0124】半導体基板としては、アルミニウム、ポリシリコン、アルミニウム-シリコン、タングステンシリサイド等が挙げられる。また、これ等の半導体基板上に感放射線吸収性被膜を形成させるには、半導体基板上に例えば Si_3N_4 、 Ti_3N_4 、無機系反射防止膜（ SiON 、アモルファスカarbon等）等の感放射線吸収性被膜材料を用いて化学蒸着（CVD）又はスパッタリング等により形成してもよいし、半導体基板上に有機系反射防止膜材料を回転塗布し、加熱処理により形成しても良い。

【0125】本発明のレジスト組成物を用いてパターン形成を行うには、例えば以下の如く行えば良い。

【0126】本発明に係るレジスト組成物を、例えばシリコンウェハー等の半導体基板上又は感放射線吸収性被膜を形成させた半導体基板上に厚みが $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度となるように塗布（3層の上層として用いる場合には

$0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度）し、これを例えばオーブン中で $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 、 $10 \sim 30$ 分間、若しくはホットプレート上で $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 2$ 分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、例えば 300 nm 以下の遠紫外光を露光量 $1 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 2$ 分間ベークする。更に、 $0.1 \sim 5\%$ テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等の現像液を用い、 $0.5 \sim 3$ 分程度、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

【0127】上記した如き各種パターン形成法に於て用いられる現像液としては、レジスト材料の溶解性に応じて、露光部と未露光部との溶解度差を大きくさせられる様な適当な濃度のアルカリ水溶液を選択すれば良く、通常 $0.01 \sim 20\%$ の範囲から選択される。また、使用されるアルカリ水溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む水溶液が挙げられる。

【0128】本発明のレジスト組成物は、一般式〔24〕で示されるポリマー2種以上と、一般式〔3〕及び一般式〔4〕で示される特定の酸発生剤の組合せ、又は一般式〔24〕で示されるポリマー2種以上と一般式〔3〕及び一般式〔6〕で示される特定の酸発生剤を組合せて成ることを特徴とする。即ち、従来から使用されてきた一般式〔3〕で示される酸発生剤から発生する酸は弱酸で、移動範囲が小さく、また、高透明性のために極めて有効であったが、酸発生効率が低いことに起因して、これを単独で用いると、露光されたレジスト膜内で酸濃度がバラつくため、デザインルールの微細化が進むにつれ、解像性能や形状不良などの問題が生じてきた。そこで、露光による酸発生効率が高く、また従来の同種のオニウム塩から発生される酸に比して移動範囲が小さい強酸を発生する一般式〔4〕又は一般式〔6〕で示される酸発生剤を組み合わせて用いることにより、一般式〔3〕で示される酸発生剤の弱点であった露光部の酸濃度の均等化が計られると共に、一般式〔4〕又は一般式〔6〕で示される酸発生剤を単独で使用した場合に見られる露光後の放置時間経過（Delay Time）による寸法変動も抑制出来るので $0.20 \mu\text{m}$ 以下のデザインルール、特に $0.18 \mu\text{m}$ 以下のルールが要求される超微細加工転写技術に於て要求される高解像性能及びDOFを達成出来、露光から加熱処理迄の時間経過（Delay Time）に対して安定したパターン寸法を維持し、且つそれ等性能を維持しながら基板依存性や側壁荒れの改善を可能にした。更に特定の酸発生剤を組合せたことにより、従来、感放射線吸収性被膜（無機系反射防止膜又は有機系反射防止膜）の使用により発生したレジストパターンの裾部のテールやスカムの解消も可能となった。

【0129】一般式〔24〕で示されるポリマーは2種

以上混合使用することにより、一般式〔7〕で示される官能基を有する一般式〔8〕で示されるモノマー単位を共通の構成成分とすることに起因して、露光により発生した酸の作用により短時間にアルカリ可溶性になるため、Delay Timeの影響を受け難く、ウェハー面内での寸法均一化が可能となる。この点が既存の2種ポリマー混合系のレジスト材料との大きな違いである。

【0130】また、一般式〔9〕で示されるヒドロキシスチレン単位を構成成分として更に含んでなることに起因して、耐熱性及びドライエッチング耐性を有し、且つ基板との密着性にも優れている。

【0131】更に、一般式〔26〕で示されるモノマー単位、より具体的には一般式〔10〕又は一般式〔28〕で示されるモノマー単位を構成成分として含ませることにより、一般式〔8〕で示されるモノマー単位のポリマー中の構成比率を低減出来、このためポリマー全体の耐熱性を向上させ、ドライエッチング耐性も向上出来、近接効果の影響を抑制出来、且つ現像時の現像速度も低下出来るので側壁荒れの改善効果もある。

【0132】尚、一般式〔10〕で示されるモノマー単位に於て、 R^2 が炭素数3~8の分枝状又は環状のアルコキシ基、飽和複素環オキシ基又は一般式〔2〕で示される基であるものは、酸の存在下で官能基を脱離してアルカリ現像液に可溶なヒドロキシスチレン単位に変化するものであるが、本発明に係るポリマーに於ては一般式〔7〕で示される官能基を有する一般式〔8〕で示され

るモノマー単位の方がはるかに速く、容易に酸の作用を受けて保護基を脱離してヒドロキシスチレン単位になる為、化学増幅作用には直接的にはさほど関与しない。

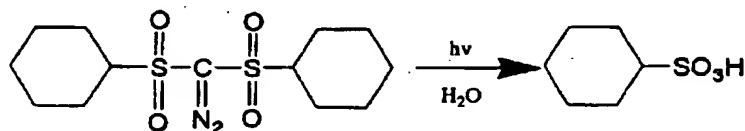
【0133】しかしながら、現像液に対する溶解速度や解像性能等の面では明らかに寄与しており、 R^2 が水素原子、アルキル基、直鎖状のアルコキシ基である、例えばスチレン、アルキル置換スチレン、直鎖状のアルコキシスチレン等に由来する酸の作用で全く（或は殆ど）化学変化を受けないモノマー単位を有するポリマーを用いた場合と比べると、現像時、現像液に対する溶解速度が速く、また、解像性能、DOF及びパターン形状が優れているのでより好ましい。

【0134】本発明のレジスト組成物は遠紫外光、KrFエキシマレーザ光はもとより、i線露光、電子線や軟X線照射でも酸が発生し、化学増幅作用される事が確認されている。従って、本発明のレジスト組成物は化学増幅作用を利用して低露光量の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光、i線光や電子線或いは軟X線照射法によりパターン形成可能なレジスト組成物である。

【0135】本発明の作用について具体例で説明すると、先ず、KrFエキシマレーザ光、遠紫外光等で露光された部位は例えば下記式1~式3で示される光反応に従って酸が発生する。

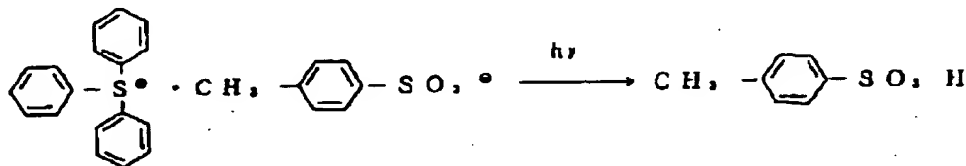
【0136】

【式1】



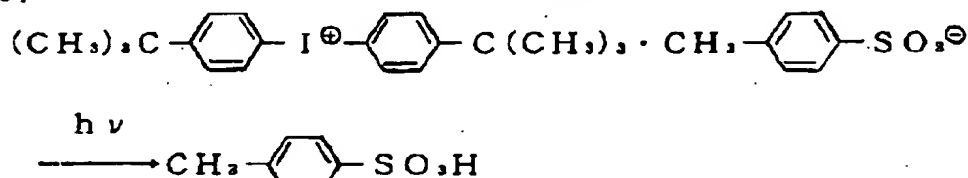
【0137】

【式2】



【0138】

【式3】

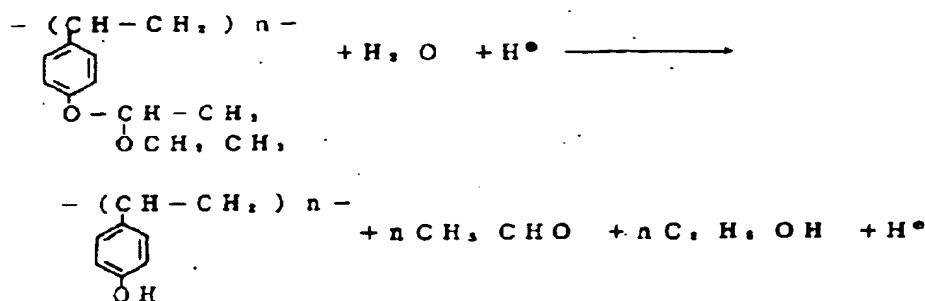


【0139】露光工程に続いて加熱処理すると下記式4の反応に従って本発明に係るポリマーの特定の官能基

(式4では、1-エトキシエトキシ基として例示。)が酸により化学変化を受けて水酸基となり、アルカリ可溶性

となって、現像の際、現像液に溶出してくる。
【0140】

【式4】



【0141】他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は起こらず、かえって基板との密着性強化の目的で用いたポリマーの親水性基部位を酸発生剤がアルカリ現像液の浸潤から保護する様な作用が発現する。このように本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも未露光部のポリマーが基板に対して強い密着性を有している為、現像時に膜剥がれを引き起こさず、その結果、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。また、前記式4で示されるように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけで良く、露光エネルギー量の低減が可能となる。

【0142】以下に実施例、製造例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。

【0143】尚、実施例及び比較例で使用される一部のポリマー（製造例に記載のないもの）、酸発生剤、紫外線吸収剤等については、例えば日本国特許第2500533号（米国特許第5216135号；欧州特許第440374号）；特開平4-211258号公報（米国特許第5350660号；欧州特許第440374号）；特開平5-249682号公報（欧州公開特許第520642号）；特開平4-251259号公報；特開平10-48826号公報；特開平10-53621号公報；Y.Endo等、Chem.Pharm. Bull., 29(12)巻、3753頁（1981年）；橋本等、日本化学雑誌、87(10)巻、63頁（1966年）；F.M.Berlinger等、J.Am.Chem.Soc., 81巻、342頁（1959年）；M.Desbois等、Bull.Chim.Soc.France, 1974巻、1956頁又はC.D.Beard等、J.Org.Chem., 38巻、3673頁（1973年）等に記載の方法で合成した。

【0144】

【実施例】製造例1 ポリ（p-1-エトキシエトキシチレン/p-ヒドロキシチレン/p-tert-ブトキシチレン）の合成

(1)p-tert-ブトキシチレン 35.2gに触媒量の2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸メチル）を添加して

イソプロパノール中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液 1500ml中に注入して、晶析させた。析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ（p-tert-ブトキシチレン）33.4gを白色粉末晶として得た。Mw 約 20000、Mw/Mn 1.90（GPC法：ポリスチレン標準）。

(2)上記(1)で得たポリ（p-tert-ブトキシチレン）30.0gをイソプロパノールに懸濁し濃塩酸 30mlを加えて70~80℃で4時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水 1500ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ（p-ヒドロキシチレン/p-tert-ブトキシチレン）18.8gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシチレン単位とp-tert-ブトキシチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約94：6であった。Mw 約 15000、Mw/Mn 1.90（GPC法：ポリスチレン標準）。

(3)上記(2)で得たポリ（p-ヒドロキシチレン/p-tert-ブトキシチレン）15.7g及びエチルビニルエーテル 3.2gを1,4-ジオキサン 140mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し、室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水 3000ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ（p-1-エトキシエトキシチレン/p-ヒドロキシチレン/p-tert-ブトキシチレン）15.5gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシチレン単位とp-ヒドロキシチレン単位及びp-tert-ブトキシチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30：64：6であった。Mw 約 18000、Mw/Mn 1.90（GPC法：ポリスチレン標準）。

【0145】製造例2 ポリ（p-1-エトキシエトキシチレン/p-ヒドロキシチレン/p-メチルスチレン）の合成

(1)p-tert-ブトキシチレン 100g（0.567モル）とp-メチルスチレン 3.54g（0.03モル）に2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸メチル）を添加して1,4-ジオキサン中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反

反応液を冷却後、メタノール水溶液 5000ml中に注入して、晶析させた。析出物を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-メチルスチレン) 92.3gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とp-メチルスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約95:5であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、Mwは約20000、Mw/Mn 1.90であった。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-メチルスチレン) 70gを1,4-ジオキサンに溶解し濃塩酸 100mlを加えて70~80°Cで4時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水 5000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン) 47.6gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-メチルスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約95:5であった。Mw 約14500、Mw/Mn 1.89 (GPC法:ポリスチレン標準)。

(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン) 15.0gとエチルビニルエーテル 3.5gを1,4-ジオキサン 150mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し、室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水 5000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン) 11.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位およびp-メチルスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約35:60:5であった。また、GPC測定(ポリスチレン標準)からMwは約18000、Mw/Mnは1.86であった。

【0146】製造例3 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 81.1g (0.46mol)とスチレン 4.6g (0.04mol)を用いて製造例2の(1)と同様に重合反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/スチレン) 77.1gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約92:8であった。Mw 約20000、分子量分布 1.90 (GPC法:ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/スチレン) 70gを用いて製造例1の(2)と同様に反応及び後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 44.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とスチレン単位の構成比率は¹H NMRから約92:8であった。Mw 約15000、Mw/Mn 1.89 (GPC法:ポリスチレン標準)。

(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 15.0gとビニルエチルエーテル 3.2gを用いて

製造例2の(3)と同様に反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 14.1gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約32:60:8であった。Mw 約18000、Mw/Mn 1.85 (GPC法:ポリスチレン標準)。

【0147】製造例4 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 52.9gを乾燥テトラヒドロフラン 150mlに溶解させ、窒素気流下、-78°Cでn-ブチルリチウム (1.6mol, n-ヘキサン溶液) 5.5mlを注入し、-78~-72°Cで2時間攪拌反応させた。赤色の反応液に-70°Cでメタノール 10mlを注入して重合反応を停止させた。次いで重合反応液をメタノール1500ml中に注入し、上層をデカンテーションにより除いて得られた粘潤油状物を減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 51.5gを白色粉末品として得た。Mw 約22000、Mw/Mn 1.12 (GPC:ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 30.0gをイソプロパノールに懸濁し濃塩酸 30mlを加えて70~80°Cで4時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水 1500ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 19.2gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約15500、Mw/Mn 1.12 (GPC法:ポリスチレン標準)。

(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.7gをエチルビニルエーテル 3.2gを酢酸エチル 150mlに溶解させ、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加し、室温で6時間攪拌反応させた。反応後、トリエチルアミンで中和し、濃縮した後、残渣の粘潤油状物をアセトン 100mlに溶解させ、水 3000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:60:10であった。また、GPC測定(ポリスチレンを標準)からMw 約18200、Mw/Mnは1.11であった。

【0148】製造例5 ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

製造例4の(1)及び(2)と同様にして得たポリ(p-ヒド

ロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.7gと2-メトキシ-1-プロペン 3.2gをテトラヒドロフラン 120mlに溶解し、これに触媒量のオキシ塩化銅を添加し、室温で16時間攪拌反応させた。反応後、水 5000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン p-tert-ブトキシスチレン) 14.3gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約34:56:10であった。Mw 約 18000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0149】製造例6 ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

製造例4の(1)及び(2)と同様にして得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.7gと1-エトキシ-1-プロペン 1.8gとを用いて製造例4の(3)と同様に反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 16.2gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約23:67:10であった。Mw 約 18200、Mw/Mn 1.11 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0150】製造例7 ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

製造例4の(1)及び(2)と同様にして得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 15.7gとシクロヘキシルビニルエーテル 3.2gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 17.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約22:68:10であった。Mw 約18200、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0151】製造例8 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)の合成

(1)p-アセチルオキシスチレン 32.4gを用いて製造例4の(1)と同様にリビングアニオン重合反応及び後処理を行い、ポリ(p-アセチルオキシ)スチレン 31.5gを白色粉末品として得た。Mw 約 18000、Mw/Mn 1.20 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-アセチルオキシスチレン) 16.2gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸 25mlを注入して4時間攪拌還流を行った。反応液を冷却後、水 1000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン) 11.4gを白色粉末品として得た。Mw 約 14000、Mw/Mn 1.18 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(3)上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 10.8gを1,4-ジオキサン 72mlに溶解し、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 2.5g及びp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩0.05gを添加し、25~30℃で15時間攪拌反応させた。反応液を水 1000ml中に注入し、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン) 10.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約15500、Mw/Mn 1.18 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(4)上記(3)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン) 9.5gとエチルビニルエーテル 2.5gを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行った。得られた析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン) 9.9gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:60:10であった。Mw 約 18500、Mw/Mn 1.18 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0152】製造例9 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)の合成

(1)製造例4の(1)と同様にして得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 35.3gをイソプロパノールに懸濁し、濃塩酸50mlを注入して4時間攪拌還流を行った。反応液を冷却後、水 3000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン) 22.1gを白色粉末品として得た。Mw 約 15000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 16.2gを酢酸エチル 60mlに溶解し、二炭酸ジ tert-ブチル 5.6g及びトリエチルアミン 5.5gを添加し、室温で4時間攪拌反応させた。反応後、酢酸エチルを減圧留去し、残渣をアセトン80mlに溶解させ、水 1000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 12.2gを白色粉末品として得た。得られたp-ヒドロキシスチレン単位とp-tert-ブトキシ

カルボニルオキシステレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約 16700、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(3) 上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシステレン、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) 11.4gとエチルビニルエーテル 2.5gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) 6.7gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位及びp-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:60:10であった。Mw 約 20000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0153】製造例10 ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン)の合成

製造例9の(1)及び(2)と同様にして得られたポリ(p-ヒドロキシステレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) 11.4gとシクロヘキシルビニルエーテル 2.7gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) 13.2gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-シクロヘキシルオキシエトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位及びp-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約22:68:10であった。Mw 約 20000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0154】製造例11 ポリ(p-1-メトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)の合成

(1) 製造例9の(1)と同様にして得られたポリ(p-ヒドロキシステレン) 16.2gとモノクロル酢酸 tert-ブチル 2.7g及び無水炭酸カリウム 2.5gをアセトン 200mlに懸濁させ、2時間攪拌還流させた。冷却後、不溶物を濾別し、濾液を水 3000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシステレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル) 15.8gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシステレン単位とp-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル単位の構成比率は¹H NMR測定から約93:7であった。Mw 約 16500、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシステレン/p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル) 13.2gとメチルビニルエーテル 2.0gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-メトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-ビニルフェノ

キシ酢酸 tert-ブチル) 11.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-メトキシエトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位及びp-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル単位の構成比率は¹H NMR測定から約33:60:7であった。Mw 約 20000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0155】製造例12 ポリ(p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-イソプロポキシステレン)の合成

(1) 製造例9の(1)と同様にして得られたポリ(p-ヒドロキシステレン) 16.2gと塩化イソプロピル 1.3gをアセトン 100mlに溶解させ、これにトリエチルアミン 1.8gを加えて50~55℃で5時間攪拌反応させた。反応液を水 1000ml中に注入し、上層をデカンテーションにより除いて得られた粘稠な樹脂をアセトン 75mlに溶解させ、水 500ml中に注入し、析出したゴム状樹脂を減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシステレン/p-イソプロポキシステレン) 15.4gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシステレン単位及びp-イソプロポキシステレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約 15500、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシステレン/p-イソプロポキシステレン) 15.0gとエチルビニルエーテル 3.0gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-イソプロポキシステレン) 16.2gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位及びp-イソプロポキシステレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:60:10であった。Mw 約 18000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0156】製造例13 ポリ(p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-ベンゾイルオキシステレン)の合成

(1) 製造例9の(1)と同様にして得たポリ(p-ヒドロキシステレン) 16.2gと塩化ベンゾイル 2.3g及びトリエチルアミン 1.8gとを用いて製造例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシステレン/p-ベンゾイルオキシステレン) 16.2gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシステレン単位とp-ベンゾイルオキシステレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約 16000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシステレン/p-ベンゾイルオキシステレン) 15.7gとエチルビニルエーテル 3.0gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-ベンゾイルオキシ

チレン) 16.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-ベンゾイルオキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:60:10であった。Mw 約 18800、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0157】製造例14 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン)の合成

(1)製造例9の(1)と同様にして得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン) 16.2gと塩化ビバロイル 2.0g及びトリエチルアミン 1.8gとを用いて製造例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン) 16.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位及びp-ビバロイルオキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約 16000、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン) 15.5gとエチルビニルエーテル 3.0gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン) 16.7gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-ビバロイルオキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:60:10であった。Mw 約 18500、Mw/Mn 1.12 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0158】製造例15 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成

(1)ポリ(p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 約 20000、Mw/Mn 1.20 (GPC法: ポリスチレン標準); 日本曹達(株)製] 105.9gを用いて製造例9の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン) 66.3gを白色粉末品として得た。Mw 約 14000、Mw/Mn 1.20 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン) 16.2gとエチルビニルエーテル 4.7gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 18.2gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約40:60であった。Mw 約 17500、Mw/Mn 1.18 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0159】製造例16 ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成

製造例15の(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン) 16.2gとイソブチルビニルエーテル 6.5gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 19.8gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-イソブトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約40:60であった。Mw 約 18500、Mw/Mn 1.18 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0160】製造例17 ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成

製造例15の(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン) 16.2gと1-エチル-1-プロペニルエーテル [和光純薬工業(株)製] 5.6gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 19.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン単位及びp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約40:60であった。Mw 約 18000、Mw/Mn 1.18 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0161】製造例18 ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成
製造例15の(1)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン) 18.0g及び二炭酸ジ tert-ブチル 11.0gとを用いて製造例9の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 18.2gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:70であった。Mw 約 17500、Mw/Mn 1.20 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0162】製造例19 ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成
ポリ(p-ヒドロキシスチレン) [Mw 約 15000、Mw/Mn 1.14 (GPC法: ポリスチレン標準); 日本曹達(株)製] 16.2gを1,2-ジメトキシエタン 180mlに溶解し、これに3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 4.1g及び硫酸 0.7mlを加えて30~40℃で15時間攪拌反応させた。反応後、減圧濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水 2000ml中に注入、晶析させた。析出物を濾取し、水洗、減圧乾燥してポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 18.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位及びp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:70であった。Mw 約 18000、Mw/Mn 1.14 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0163】製造例20 ポリ(p-tert-ブトキシスチ

レン、p-ヒドロキシスチレン)の合成

(1)p-アセチルオキシスチレン 45.4g (0.28モル)とp-tert-ブトキシスチレン 21.2g (0.12モル)及び触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を用いて製造例2の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-アセチルオキシスチレン) 59.7gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-アセチルオキシスチレン単位とp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定より約70:30であった。Mw 約15000、Mw/Mn 1.75 (GPC法:ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-アセチルオキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 46.3g及び28%アンモニア水 100mlを用いてイソプロパノール 300ml中、4時間攪拌還流した。反応液を酢酸で中和した後、減圧濃縮し、残渣をアセトン150mlに溶解し、水 5000ml中に注入、晶析させた。析出物をろ取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 34.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定より約30:70であった。Mw 約12000、Mw/Mn 1.70 (GPC法:ポリスチレン標準)。

【0164】製造例21 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)の合成

(1)p-アセチルオキシスチレン 48.6g (0.30モル)とp-tert-ブトキシスチレン 17.6g (0.10モル)及び触媒量の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を用いて製造例2の(1)と同様に反応及び後処理を行った。次いで得られた粘稠な樹脂をアセトン 200mlに溶解させ、50%メタノール水溶液 1000ml中に注入、析出した樹脂をデカントして得た後、減圧乾燥してポリ(p-アセチルオキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 59.7gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-アセチルオキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約3:1であった。Mw 約10500、Mw/Mn 1.32 (GPC法:ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-アセチルオキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 46.3gを用いて製造例20の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 33.8gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位及びp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約1:3であった。Mw 約8540、Mw/Mn 1.30 (GPC法:ポリスチレン標準)。

(3)上記(2)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 26.8g及びエチルビニルエーテ

ル 1.5gとを用いて製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン

p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) 25.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブトキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約10:65:25であった。Mw 約9200、Mw/Mn 1.30 (GPC法:ポリスチレン標準)。

【0165】製造例22 ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)の合成

製造例12の(1)と同様にして得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン) 15.0g、プロピオンアルデヒドとエタノール及び塩化水素とを反応させ、蒸留して得た1-エトキシ-n-プロピルクロライド 3.1gをピリジン 150ml中、20~30℃で6時間反応させた後、反応液を水中に注入、析出した粘稠油状物を製造例4の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン) 16.5gを微黄色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-イソプロポキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約26:64:10であった。Mw 約18200、Mw/Mn 1.12 (GPC法:ポリスチレン標準)。

【0166】製造例23 ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン)の合成

製造例14の(1)と同様にして得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン) 15.5gと1-エトキシ-n-プロピルクロライド 3.0gとを用いて製造例22と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビバロイルオキシスチレン) 16.5gを微黄色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-ビバロイルオキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約23:67:10であった。Mw 約18800、Mw/Mn 1.12 (GPC法:ポリスチレン標準)。

製造例24 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 81.1g (0.46モル)及びスチレン 4.6g (0.04モル)とを用いた製造例4の(1)と同様に重合反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/スチレン) 80.5gを白色粉末品として得た。次いでこのポリマー 70.0gを製造例9の(1)と同様に反応及び後処理してポリ(p-ヒドロキシ

チレン/スチレン) 44.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約92:8であった。Mw 約 15500、Mw/Mn 1.08 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 15.0gとビニルエチルエーテル 3.2gを用いて製造例4の(3)と同様に反応及び後処理してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 15.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約32:60:8であった。Mw 約 18300、Mw/Mn 1.06 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0167】製造例25 ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン)の合成

(1) p-tert-ブトキシスチレン 100g (0.567mol) 及びp-tert-ブチルスチレン 5.3g (0.03mol)を用いて製造例2の(1)と同様に重合反応及び後処理を行った。次いで得られた粘稠な樹脂をアセトン 300gに溶解させ、50%メタノール水溶液 2000ml中に注入、析出した樹脂をデカンとした。この操作を更に2回行った後、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン) 94.5gを白色粉末品として得た。次いでこのポリマー 70gを製造例9の(1)と同様に反応及び後処理してポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン) 48.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とp-tert-ブチルスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約94:6であった。Mw 約 16000、Mw/Mn 1.29 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン) 15.0g、アセトアルデヒドとメタノール及び塩化水素とを反応させ、蒸留して得た1-メトキシエチルクロライド 2.8gとを用いて製造例22と同様に反応及び後処理してポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン) 15.8gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-メトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-tert-ブチルスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定から約30:64:6であった。Mw 約 19000、Mw/Mn 1.25 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0168】製造例26 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸シクロヘキシル)の合成

(1) p-tert-ブトキシスチレン 176.3g (1.0mol) 及びアクリル酸シクロヘキシル 16.2g (0.105mol)をイソプロパノール 250mlに溶解し、窒素気流下、2,2'-アゾビス

イソブチロニトリルを添加して75℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液 5000ml中に注入して晶析させた。析出物を回収、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/アクリル酸シクロヘキシル) 172.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とアクリル酸シクロヘキシル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約90:10であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、Mwは約 20,600、Mw/Mn 1.55であった。

(2) 上記(1)で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン/アクリル酸シクロヘキシル) 130.5gを用いて製造例1の(2)と同様に反応、後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸シクロヘキシル) 85.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とアクリル酸シクロヘキシル単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、Mwは約 14,800、Mw/Mn 1.50であった。

(3) 上記(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸シクロヘキシル) 24.7g及びエチルビニルエーテル 4.6gを酢酸エチルに溶解させ、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し、室温で6時間攪拌反応させた。反応液を製造例1の(3)と同様に処理し、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸シクロヘキシル) 26.1gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びアクリル酸シクロヘキシル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約30:60:10であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、Mwは約 17,500、Mw/Mn 1.50であった。

【0169】製造例27 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)の合成

(1) p-tert-ブトキシスチレン 176.3g (1.0mol) 及びアクリル酸イソボルニル 21.9g (0.105mol)をイソプロパノール 250mlに溶解し、窒素気流下、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加して75℃で6時間重合反応させた。反応液を製造例26の(1)と同様に処理し、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/アクリル酸イソボルニル) 177.4gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とアクリル酸イソボルニル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約90:10であった。Mw 約 23,600、Mw/Mn 1.60 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン/アクリル酸イソボルニル) 125.6gを用いて製造例1の(2)と同様に反応、後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル) 81.2gを白色粉

末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とアクリル酸イソボルニル単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約 17,000、Mw/Mn 1.55 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(3) 上記(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル) 25.8g及びエチルビニルエーテル4.6gを用いて製造例26の(3)と同様に反応及び後処理し、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル) 25.9gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びアクリル酸イソボルニル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約30:60:10であった。Mw 約 20,000、Mw/Mn 1.55 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0170】製造例28 ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)の合成

(1) p-アセトキシスチレン73.1g (0.5モル)及びメタクリル酸 tert-ブチル7.1g (0.05モル)をイソプロパノール125mlに溶解し、窒素気流下、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を添加して70℃で7時間重合反応させた後、反応液を製造例26の(1)と同様に処理し、ポリ(p-アセトキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル) 72.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-アセトキシスチレン単位とメタクリル酸 tert-ブチル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約92:8であった。Mw 約 15,800、Mw/Mn 1.70 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得られたポリ(p-アセトキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル) 73.0gをアセトン1000mlに溶解させ、25%アンモニア水125gを加えて室温下で20時間攪拌反応した。反応液を減圧濃縮した後、酢酸エチル500ml及び水5000mlを注入、攪拌、静置し、有機層を分取、希塩酸水溶液洗浄次いで水洗した。有機層を減圧濃縮後、アセトン150mlに溶解させ、水2000l中に注入、晶析させた。析出品を濾取し、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル) 54.8gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とメタクリル酸 tert-ブチル単位の構成比率は¹H NMR測定から約92:8であった。Mw 約 13,200、Mw/Mn 1.60 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(3) 上記(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル) 29.5g及び1-エトキシ-1-プロペン5.5gを用いて製造例1の(3)と同様に反応、後処

理を行い、ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル) 31.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びメタクリル酸 tert-ブチル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約30:62:8であった。Mw 約 16,000、Mw/Mn 1.60 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0171】製造例29 ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)の合成

(1) p-tert-ブトキシスチレン88.1g (0.5モル)及びメタクリル酸メチル5.0g (0.05モル)をイソプロパノール120mlに溶解し、窒素気流下、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を添加して70℃で6時間重合反応させた後、反応液を製造例26の(1)と同様に処理し、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/メタクリル酸メチル) 83.8gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシスチレン単位とメタクリル酸メチル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約90:10であった。Mw 約 17,600、Mw/Mn 1.75 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2) 上記(1)で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン/メタクリル酸メチル) 67.5gを用いて製造例1の(2)と同様に反応、後処理を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル) 40.5gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とメタクリル酸メチル単位の構成比率は¹H NMR測定から約90:10であった。Mw 約 12,300、Mw/Mn 1.70 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(3) 上記(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル) 23.6g及びシクロヘキシルビニルエーテル7.0gを用いて製造例1の(3)と同様に反応、後処理を行い、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル) 26.0gを白色粉末品として得た。得られたポリマーのp-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びメタクリル酸メチル単位の構成比率は¹H NMR及び¹³C NMR測定から約25:65:10であった。Mw 約 15,500、Mw/Mn 1.70 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0172】実施例1 下記組成から成るフォトレジスト組成物を調製した。

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
[Mw 20000; Mw/Mn=1.12: 製造例9のポリマー]	4.5 g
ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシ スチレン/p-tert-ブトキシスチレン)	
[Mw 18200; Mw/Mn=1.12: 製造例7のポリマー]	1.5 g

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
トリエタノールアミン	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g

図1を用いて上記レジスト組成物を使用したパターン形成方法を説明する。シリコン基板1に反射防止膜剤(DUV-32; Brewer Science社製、弱塩基性)を回転塗布し、200℃で60秒間ホットプレートで加熱処理することにより0.52μmの膜厚に形成された反射防止膜2上に上記レジスト組成物3を回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレート上でプリベーク後、0.7μmの膜厚のレジスト組成物膜を得た(図1a)。次にKrFエキシマレーザステッパ(NA 0.55)を使用して波長、248.4 nmのレーザ光4をマスク5を介して選択的に露光した(図1b)。そして110℃、90秒間ホットプレートでポストベーク後、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像することにより、レジスト膜の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン3aを得た(図1c)。得られたポジ型パターンは矩形な形状の0.15μmラインアンドスペース(以下、L&Sと略記する。)の解像性能を有しており、この時の露光量は30mJ/cm²であった。尚、デフォーカスで露光した場合、0.18μm L&Sに対し、±0.7μm迄形状の劣化がなく、十分なDOFが得られた。また、パターン側壁も滑らかであり、スカムも観察されなかった。

【0173】本発明に係るレジスト組成物の耐熱性を測定するため、上記パターン形成後、130℃で4分間ホッ

トプレート上でベークし、0.40μm及び0.18μmのL&S形状を走査型電子顕微鏡(SEM)でパターン断面を観察した。その結果、加熱処理後も矩形形状が変化しておらずレジスト膜の耐熱性が認められた。

【0174】上記レジスト組成物を用いて露光から加熱処理迄の時間経過(PED)に対するパターン寸法変化を測定したが4時間経過しても0.18μm L&Sの寸法変動はなく、安定であった。

【0175】また、上記レジスト組成物をTi₃N₄基板上で前記と同様にしてパターン形成を行った結果、24mJ/cm²の露光量で0.15μm L&Sを矩形の形状で解像した。尚、デフォーカスで露光した場合、0.18μm L&Sに対し、±0.7μm迄形状の劣化はなく、十分なDOFが得られた。

【0176】更に上記レジスト組成物は調製して23℃で1ヶ月間及び3ヶ月間保管した後、上記同様にして反射防止膜上でパターン形成した結果、同露光量で0.15μm L&Sのポジ型パターンを解像し、0.18μm L&SでのDOFも±0.7μmあり、貯蔵安定性は良好であった。

【0177】実施例2～25

下記表1～表12の各組成から成るフォトレジスト組成物を夫々調製した。表 1

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert	
施	ーブトキシスチレン)	
例	[Mw 18000; Mw/Mn=1.90 : 製造例 1 のポリマー]	4.5 g
2	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p	
	スチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.85 : 製造例 3 のポリマー]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.06 g
	トリ-n-オクチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
実	ポリ (p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシ	
施	スチレン/p-tert-ブトキシスチレン)	
例	[Mw 18000; Mw/Mn=1.12 : 製造例 5 のポリマー]	4.0 g
3	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p	
	p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン	
	[Mw 18500; Mw/Mn=1.18 : 製造例 8 のポリマー]	2.0 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・	
	p-トルエンスルホネート	0.06 g
	トリ-n-ブチルアミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
例	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12]	3.5 g
4	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
	p-tert-ブトキシスチレン)	
	[Mw 18200; Mw/Mn=1.11; 製造例6のポリマー]	2.5 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・	
	p-トルエンスルホネート	0.1 g
	ジフェノール酸	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	乳酸エチル	6.0 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	22.0 g
実	ポリ (p-1-エトキシエチキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-tert-ブトキシスチレン)	
例	[Mw 18000; Mw/Mn=1.90]	4.5 g
5	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチ	
	ルスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.86; 製造例2のポリマー]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエン	
	スルホネート	0.05 g
	サリチル酸	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	乳酸エチル	6.5 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	22.0 g

実 施 例 6	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソ プロポキシスチレン) [Mw 15000; Mw/Mn=1.12: 製造例 12 のポリマー] 5.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ベン ジリルオキシスチレン) [Mw 15800; Mw/Mn=1.12: 製造例 13 のポリマー] 1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 0.3 g
	トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート 0.05 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.6 g
実 施 例 7	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 16200; Mw/Mn=1.11: 製造例 4 のポリマー] 4.5 g
	ポリ (p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシ スチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) [Mw 20000; Mw/Mn=1.12: 製造例 10 のポリマー] 1.5 g
	ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン 0.3 g
	p-トリルジフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート 0.05 g
	γ-ブチロラクトン 1.5 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 27.0 g

【0180】表 4

実施例 3	表	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	施	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18: 製造例 15 のポリマー]	2.5 g
	例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	3	[Mw 15000; Mw/Mn=1.18: 製造例 17 のポリマー]	2.5 g
		ポリ (p-1-イソプロトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
		[Mw 15500; Mw/Mn=1.18: 製造例 16 のポリマー]	1.0 g
		ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
		p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエン	
		スルホネート	0.05 g
		ニハク酸イミド	0.1 g
実施例 3		プロピレングリコール	0.1 g
		プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
	表	ポリ (p-1-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
	施	p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)	
	例	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12: 製造例 11 のポリマー]	3.5 g
	3	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
		[Mw 16000; Mw/Mn=1.18]	2.5 g
		ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
		p-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム・	
		p-トルエンスルホネート	0.05 g
		γ-ブチロラクトン	5.0 g
		プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

実施例 10	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ p-ビバロイルオキシスチレン) [Mw 15600; Mw/Mn=1.12 : 製造例 14 のポリマー]	5.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	ブロビレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
実施例 11	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソ ブロボキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.12]	5.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	ブロビレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

【0182】表 6

表	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
施	p-tert-ブトキシスチレン [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-1-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.12]	2.0 g
12	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・10-カンファ	
	スルホネート	0.1 g
	ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.1 g
	9-ジアゾ・10-フェナントロン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	22.6 g
表	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
施	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	4.0 g
例	ポリ (p-1-イソブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
13	[Mw 15600; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-トリルジフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	コハク酸イミド	0.1 g
	プロピレングリコール	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	22.6 g

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
施	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18200, Mw/Mn=1.11]	45 g	
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
14	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30]	1.5 g	
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.5 g	
	ジフェニル-p-トリリスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g	
	γ-ブチロラクトン	1.0 g	
	プロピレンジニールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g	
実	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
施	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18200, Mw/Mn=1.11]	35 g	
例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
15	p-tert-ブトキシステレン [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	25 g	
	ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g	
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g	
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエン		
	スルホネート	0.1 g	
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g	
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g	
	2-ヘプタノン	28.5 g	

【0184】表 8

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
16	p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨーダニウム・p-トルエン	
	スルホネート	0.06 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g
実	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン	
施	/p-ビバコイルオキシスチレン)	
例	[Mw 15800; Mw/Mn=1.12; 製造例 23 のポリマー]	4.6 g
17	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン	
	[Mw 18000; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.05 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

実施例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン	
	/p-イソプロポキシステレン)	
18	[Mw 15200; Mw/Mn=1.12 : 製造例 2 2 のポリマー]	5.0 g
	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.18]	
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.06 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
実施例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン	
	/p-イソプロポキシステレン)	
19	[Mw 15200; Mw/Mn=1.12]	5.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	乳酸エチル	3.5 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	25.0 g

実施例	20	ポリ (p-1-エトキシ-n-ブコキシステレン/p-ヒドロキシステレン p-ビバロイルオキシステレン) [Mw 15800; Mw/Mn=1.12]	4.5 g
		ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
		ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
		p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエン スルホネート	0.05 g
		トリエタノールアミン	0.1 g
		フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.05 g
		γ-ブチロラクトン	3.5 g
		プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.0 g
実施例	21	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ p-ビバロイルオキシステレン) [Mw 15600; Mw/Mn=1.12]	5.0 g
		ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
		ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
		ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
		ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
		γ-ブチロラクトン	1.0 g
		乳酸エチル	3.5 g
		プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.0 g

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-イソプロポキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.12]	50 g
例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/	
22	p-ヒドロキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.13]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	乳酸エチル	3.5 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	25.5 g
実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	50 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
23	スチレン) [Mw 18300; Mw/Mn=1.06; 製造例 24 のポリマー]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.1 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	25.5 g

実施例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン)	
	[Mw 19000; Mw/Mn=1.26; 製造例 25 のポリマー]	4.0 g
24	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 18000; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエン	
	スルホネート	0.1 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	ピリジン	0.2 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.5 g
実施例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)	
	[Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
25	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g

【0189】上で調製した各レジスト組成物を用いて夫々、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。反射防止膜上の評価結果を表13～表18に、また、Ti₃

N₄基板上の評価結果等を表19及び表20に示す。表13

実 施 例	露光量	解像性能	露光から加熱処理迄の 時間と線幅変化($\mu\text{m L\&S}$)			DOF ($0.18\mu\text{m}$)
	mJ/cm^2	$\mu\text{m L\&S}$	0分	30分後	4時間後	(μm)
2	2.6	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.6
3	2.6	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
4	3.0	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
5	2.6	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.6
6	3.2	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
7	3.0	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
8	2.4	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
9	2.6	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
10	2.6	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
11	2.8	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
12	3.0	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
13	2.4	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
14	3.0	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
15	2.8	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7

【0190】表 14

実 施 例	露光量	解像性能	露光から加熱処理迄の 時間と線幅変化($\mu\text{m L\&S}$)			DOF ($0.18\mu\text{m}$)
	mJ/cm^2	$\mu\text{m L\&S}$	0分	30分後	4時間後	(μm)
16	2.3	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
17	2.8	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
18	2.6	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
19	2.6	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
20	2.8	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
21	2.6	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
22	2.8	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
23	2.8	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
24	2.8	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
25	2.4	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7

【0191】表 15

【0192】表 16

実 施 例	形状	側壁 荒れ	スラム
2	矩形	良好	なし
3	矩形	良好	なし
4	矩形	良好	なし
5	矩形	良好	なし
6	矩形	良好	なし
7	矩形	良好	なし
8	矩形	良好	なし
9	矩形	良好	なし
10	矩形	良好	なし
11	矩形	良好	なし
12	矩形	良好	なし
13	矩形	良好	なし
14	矩形	良好	なし
15	矩形	良好	なし

実 施 例	形状	側壁 荒れ	スラム
16	矩形	良好	なし
17	矩形	良好	なし
18	矩形	良好	なし
19	矩形	良好	なし
20	矩形	良好	なし
21	矩形	良好	なし
22	矩形	良好	なし
23	矩形	良好	なし
24	矩形	良好	なし
25	矩形	良好	なし

【0193】表 17

実 施 例	耐熱性	貯蔵時間と線幅変化 (μm L&S)			貯蔵時間とDOF変化 0.18 μm L&S (μm)	
		即日	1ヶ月後	3ヶ月後	1ヶ月後	3ヶ月後
2	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.6	± 0.6
3	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
4	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
5	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.6	± 0.6
6	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
7	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
8	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
9	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
10	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
11	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
12	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
13	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
14	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
15	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7

【0194】表 18

実 施 例	耐熱性	貯蔵時間と線幅変化			貯蔵時間とDOF変化	
		$(\mu\text{m L\&S})$			$0.18\mu\text{m L\&S } (\mu\text{m})$	
		即日	1ヶ月後	3ヶ月後	1ヶ月後	3ヶ月後
16	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
17	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
18	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
19	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
20	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
21	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
22	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
23	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
24	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
25	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7

【0195】表 19

実 施 例	露光量 mJ/cm^2	解像性能 (Ti.N.: $0.7\mu\text{m}$ 膜厚)	DOF ($0.18\mu\text{m L\&S}$)	側壁荒れ	形 状
2	2.2	$0.16\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.6\mu\text{m}$	良好	良好
3	2.2	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
4	2.4	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
5	2.2	$0.16\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.6\mu\text{m}$	良好	良好
6	2.8	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
7	2.5	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
8	2.1	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
9	2.2	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
10	2.2	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
11	2.5	$0.16\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
12	2.5	$0.16\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
13	2.1	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
14	2.5	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好
15	2.4	$0.15\mu\text{m L\&S}$	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良好	良好

【0196】表 20

実施例	露光量 mJ/cm ²	解像性能 (Ti ₃ N ₄ , 0.7 μm 膜厚)	D.O.F. (0.18 μm L&S)	側壁荒れ	形状
16	2.0	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
17	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
18	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
19	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
20	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
21	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
22	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
23	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
24	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好
25	2.1	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良好	良好

【0197】表13～表20から明らかな如く実施例2～25の何れのレジスト組成物も実施例1のそれと同様、良好なポジ型パターンを形成し、反射防止膜上で0.15～0.16 μm L&Sを解像した。また、0.18 μm L&Sに対し、± 0.6 μm以上のD.O.F.が得られた。更に、4時間経過でも0.18 μm L&Sが全く問題なく解像され、寸法変動もないことから、実施例1と同様にPEDの影響も認められなかった。この他、実施例2～25の

何れのレジスト材料もTi₃N₄等の他の基板を用いた場合でも良好な性能を示し、基板依存性の問題もないことが判った。更に実施例2～25のレジスト材料は何れも貯蔵安定性も問題なかった。

比較例1 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0198】

ポリ(p-1-エトキシエチルオキシシチレン/p-ヒドロキシシチレン)

[Mw 17500; Mw/Mn=1.18; 製造例15のポリマー] 4.0 g

ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン/p-ヒドロキシシチレン)

[Mw 17500; Mw/Mn=1.20; 製造例18のポリマー] 2.0 g

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 0.2 g

ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン 0.1 g

サリチル酸 0.1 g

N,N-ジメチルアセトアミド 0.2 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にパターン形成を行った。その結果、露光量、30 mJ/cm²で0.16 μm L&Sのポジ型パターンを解像したがテーパー形状となり形状不良であった。また、0.18 μm L&SでのD.O.F.は±0.3 μmであった。更に、23℃で1ヶ月の保管した後に、パターン形成を行わせたとこ

ろ、±10%以上の寸法変動が認められ、このレジスト組成物は性能不良及び貯蔵安定性不良であった。

比較例2 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0199】

ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシシチレン/p-ヒドロキシシチレン)

[Mw 18000; Mw/Mn=1.14; 製造例19のポリマー] 6.0 g

ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン 0.3 g

トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート 0.05 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にパターン形成を行った。その結果、露光量、32 mJ/cm²で0.18 μm L&Sのポジ型パターンを解像したがテーパー形状となり形状不良であり、0.18 μm L&Sでの

D.O.F.は±0であり、このレジスト組成物は性能不良であった。

比較例3 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0200】

ポリ (p-tert-ブトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
[Mw 12000; Mw/Mn=1.70; 製造例20のポリマー]	6.0 g
ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にパターン形成を行った。その結果、露光量、30mJ/cm²で0.18μm L&Sを解像したがテーパー形状となり形状不良であり、0.16μm L&Sは解像出来なかった。また、0.18μm L&SでのDOFは±0.1であり、この

レジスト組成物は性能不良であった。比較例4 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0201】

ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
[Mw 17500; Mw/Mn=1.20]	6.0 g
ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.05 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にパターン形成を行った。その結果、露光量33mJ/cm²で0.20μm L&Sを解像した(裾引き形状)が、0.18μm L&Sは解像されず、このレジスト組成物は性能不良であった。

【0202】比較例5~26

比較の為、表21~表28の各組成から成るレジスト組成物を夫々調製し、夫々実施例1と同様にしてパターン形成を行った。評価結果を表29及び表30に示す、表

21

比	ポリ (p-tert-ブトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
較	[Mw 12000; Mw/Mn=1.70]	6.0 g
例	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
5	ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン / p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
較	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12; 製造例9のポリマー]	6.0 g
例	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
6	ビス (2,4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	6.0 g
例	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
7	トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン / スチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.85; 製造例3のポリマー]	6.0 g
較	ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート [市販品]	0.2 g
例	ジエチレングリコールジメチルエーテル	28.7 g
8		

【0203】表 22

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/ p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン)	
例	[Mw 18000; Mw/Mn=1.90 : 製造例 1 のポリマー]	6.0 g
9	トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0.5 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/ p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン)	
例	[Mw 18200; Mw/Mn=1.11 : 製造例 4 のポリマー]	4.0 g
10	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/ p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン	1.1 g
	トリエタノールアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/ p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.90]	
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/ p-ヒドロキシスチレン/	
11	p-tert-ブトキシスチレン)	
	[Mw 9200; Mw/Mn=1.30 : 製造例 2 1 のポリマー]	1.5 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.3 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g

【0204】表 23

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/	
較	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.90]	4.5 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/	
12	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30]	1.5 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/	
較	p-テトラヒドロピラニルオキシステレン)	
例	[Mw 18500; Mw/Mn=1.18; 製造例 8 のポリマー]	6.0 g
13	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	1,2,3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	3.5 g
例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
14	[Mw 18000; Mw/Mn=1.18; 製造例 17 のポリマー]	2.5 g
	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.2 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン)	
例	[Mw 9200; Mw/Mn=1.30: 製造例21のポリマー]	2.5 g
15	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
	p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
	[Mw 25000; Mw/Mn=1.12]	2.0 g
	ポリ (p-1-イソブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 15500; Mw/Mn=1.18: 製造例16のポリマー]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタン	
	スルホネート	0.15 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.0 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
16	p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
	[Mw 23000; Mw/Mn=1.12]	2.0 g
	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 18000; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロブタン	
	スルホネート	0.06 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/	
較	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.90]	4.5 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/	
17	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジアニル-p-トリルスルホニウム・トリフルオロメタン	
	スルホネート	0.1 g
	プロピレンジオールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert	
較	-ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
18	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジアニル-p-トリルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	
		0.05 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレンジオールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert	
較	ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
19	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
20	[Mw 10200; Mw/Mn=1.05]	2.0 g
	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.3 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert	
較	ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	6.0 g
例	トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.3 g
21	トリエチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert		
較	ブトキシカルボニルオキシステレン)		
例	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12]	6.0 g	
22	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g	
	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.05 g	
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g	
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)		
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	4.5 g	
例	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン/p-ヒドロキシ		
23	ステレン)	[Mw 17500; Mw/Mn=1.20]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g	
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g	
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert		
較	ブトキシステレン)	[Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	6.0 g
例	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g	
24	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.05 g	
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g	

【0209】表 28

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)		
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	4.5 g	
例	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン/p-ヒドロキシ		
25	ステレン)	[Mw 17500; Mw/Mn=1.20]	1.5 g
	ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム・トリフルオロメタ		
	スルホネート	0.3 g	
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g	
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)		
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	6.0 g	
例	p-トリフェニルジスルホン	0.3 g	
26	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g	
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g	

【0210】表 29

比較例	露光量 mJ/cm ²	解像性能	DCF (0.18 μ m L&S)	パターン形状	側壁 荒れ
5	5.0	0.24 μ m L&S	---	掘引き形状	良好
6	4.5	0.18 μ m L&S	$\pm 0.1 \mu$ m	掘引き形状	不良
7	3.0	0.18 μ m L&S	$\pm 0.1 \mu$ m	形状不良	不良
8	2.2	0.20 μ m L&S	---	形状不良	不良
9	2.6	0.18 μ m L&S	$\pm 0 \mu$ m	形状不良	不良
10	2.6	0.20 μ m L&S	---	形状不良	不良
11	2.2	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	形状不良	不良
12	3.2	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	テーパー形状	不良
13	2.4	0.18 μ m L&S	$\pm 0 \mu$ m	テーパー形状	不良
14	1.8	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	形状不良	不良
15	3.0	0.16 μ m L&S	$\pm 0.3 \mu$ m	形状不良	不良
16	3.0	0.16 μ m L&S	$\pm 0.3 \mu$ m	形状不良	不良
17	2.7	0.16 μ m L&S	$\pm 0.3 \mu$ m	形状不良	不良
18	2.2	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	形状不良	不良
19	2.6	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	テーパー形状	不良
20	1.8	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	形状不良	不良
21	2.2	0.16 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	テーパー形状	良好
22	3.0	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	テーパー形状	良好
23	3.6	0.18 μ m L&S	$\pm 0.2 \mu$ m	掘引き形状	不良
24	2.5	0.16 μ m L&S	$\pm 0.3 \mu$ m	掘引き形状	不良
25	2.6	0.18 μ m L&S	$\pm 0.1 \mu$ m	形状不良	不良
26	1.4	0.18 μ m L&S	$\pm 0.1 \mu$ m	形状不良	不良

【0211】表 30

比較例	露光量 mJ/cm ²	露光から加熱処理迄の 時間と線幅変化(μ m L&S)		
		0分	30分後	4時間後
15	3.0	0.18	0.16	0.16
16	3.0	0.18	0.16	0.16
17	2.7	0.18	0.16	0.15
18	2.2	0.18	0.16	0.16
19	2.6	0.18	0.18	0.18
20	1.8	0.18	0.16	0.16
21	2.2	0.18	0.18	0.16

【0212】また、比較例1～3、比較例12～13、比較例19及び比較例21～22のテーパー形状を図2に、比較例4～6及び比較例23～24の裾引き形状を図3に、比較例7、比較例9、比較例11及び比較例14の形状不良を図4に、比較例8、比較例10、比較例15～18、比較例20及び比較例25～26の形状不良を図5に夫々示す。

【0213】表29及び図2～図5から明らかな如くこれ等比較例に於ては、本発明のレジスト組成物に比較して何れも解像性能が劣り、パターン形状も不良であり、且つ総じて0.18 μ m L&Sに対するDOFも小さい。

【0214】また、比較例26の組成から成るレジスト組成物を調製し48時間後に比較例1と同様にしてパターン形成を行わせた処、未露光部も現像液に溶解し、パ

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]

5.0 g

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/

p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン) [Mw 18500; Mw/Mn=1.18]

1.0 g

ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン

0.3 g

p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・

p-トルエンスルホネート

0.05 g

プロピレングリコール

0.1 g

γ-ブチロラクトン

0.5 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用い、マスクをコンタクトホールパターン形成用とした以外は実施例1と同様にしてコンタクトホール(以下、C&Hと略記する。)パターン形成を行った。その結果、露光量48mJ/cm²で0.18 μ m C&Hを解像した。形状も矩形であっ

ターン形成できなかった。即ち、比較例26の組成から成るレジスト組成物は溶液安定性不良であった。

【0215】更に、比較例15～18及び比較例20～21は露光から加熱処理迄の時間経過と共に寸法変動しており、Delay Timeの影響を受けていることが明らかである。

【0216】また、実施例25と比較例18及び比較例20とを比較した場合、酸発生剤の組合せの違いにより、解像性能、DOF、パターン形状及びDelay Timeの影響の受け易さの点で大きな相違が認められ、本発明に係る組成物の優位性が明らかである。

【0217】実施例26 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]

5.0 g

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/

p-イソプロポキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.12]

1.0 g

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

0.3 g

ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート

0.05 g

フッ素含有ノニオン系界面活性剤

0.1 g

γ-ブチロラクトン

1.0 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例26と同様にしてコンタクトホールパターン形成を行った。その結果、露光量50mJ/cm²で0.18 μ m C&Hを解像した。形状も矩形であった。また、0.22 μ m C&HでのDOFは±0.5 μ mであった。

【0219】比較例27

比較例7の組成から成るレジスト組成物を用いて実施例26と同様にしてコンタクトホールパターン形成を行った。その結果、露光量65mJ/cm²で0.20 μ m C&Hを解像したが、レジスト膜表面層が丸い及びテーパー形状であった。また、0.22 μ m C&HでのDOFは±0.1 μ mと不良であった。

た。また、0.22 μ m C&HでのDOFは±0.5 μ mであった。

【0218】実施例27 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0220】比較例28

比較例1の組成から成るレジスト組成物を用いて実施例26と同様にしてコンタクトホールパターン形成を行った。その結果、露光量75mJ/cm²で0.20 μ m C&Hを解像したが、レジスト膜表面層が丸い及びテーパー形状であった。また、0.22 μ m C&HでのDOFは±0.1 μ mと不良であった。

【0221】実施例26、実施例27と比較例27、比較例28の結果からコンタクトホールパターンを形成する場合、アセタール基を含む2種以上のポリマーと特定の構造を有する酸発生剤の2種以上とを混合して用いた方が解像性能、DOF及び形状の点から優位であること

が判る。

【0222】実施例26、実施例27で得られた矩形形状のコンタクトホールパターン断面図を図6に示す。また、比較例27及び比較例28で得られたレジスト膜表

層が丸いテーパー形状の不良なコンタクトホールパターンの断面図を図7に示す。

【0223】実施例28 下記組成から成るフォトレジスト組成物を調製した。

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン・p-ヒドロキシスチレン p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) [Mw=20000; Mw/Mn=1.12: 製造例9のポリマー]	4.5 g
ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン・p-ヒドロキシ スチレン・p-tert-ブトキシスチレン) [Mw=18200; Mw/Mn=1.12: 製造例7のポリマー]	1.5 g
ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
トリエタノールアミン	0.1 g
γ-ブチロラクトン	0.03 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g

得られたポジ型パターンは矩形な形状の0.15μmラインアンドスペースの解像性能を有しており、この時の露光量は30mJ/cm²であった。尚、デフォーカスで露光した場合、0.18μm L&Sに対し、±0.7μm迄形状の劣化がなく、十分なDOFが得られた。また、パターン側壁も滑らかであり、スカムも観察されなかった。

【0224】本発明に係るレジスト組成物の耐熱性を測定するため、上記パターン形成後、130℃で4分間ホットプレート上でベークし、0.40μm及び0.18μmのL&S形状を走査型電子顕微鏡(SEM)でパターン断面を観察した。その結果、加熱処理後も矩形形状が変化しておらずレジスト膜の耐熱性が認められた。

【0225】上記レジスト組成物を用いて露光から加熱処理迄の時間経過(PED)に対するパターン寸法変化を測定したが4時間経過しても0.18μm L&Sの寸法変動はなく、安定であった。

【0226】また、上記レジスト組成物をTi₃N₄基板上で前記と同様にしてパターン形成を行った結果、24mJ/cm²の露光量で0.15μm L&Sを矩形の形状で解像した。尚、デフォーカスで露光した場合、0.18μm L&Sに対し、±0.7μm迄形状の劣化はなく、十分なDOFが得られた。

【0227】更に上記レジスト組成物は調製して23℃で1ヶ月間及び3ヶ月間保管した後、上記同様にして反射防止膜上でパターン形成した結果、同露光量で0.15μm L&Sのポジ型パターンを解像し、0.18μm L&SでのDOFも±0.7μmあり、貯蔵安定性は良好であった。

【0228】実施例29～54

下記表31～表45の各組成から成るフォトレジスト組成物を夫々調製した。

表 31

実施例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン・p-tert-ブトキシスチレン)	
	[Mw 18000; Mw/Mn=1.90 : 製造例 1 のポリマー]	4.5 g
29	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-スチレン)	[Mw 18000; Mw/Mn=1.85 : 製造例 3 のポリマー] 1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	トリ-n-オクタールアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品)	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.05 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
実施例	ポリ (p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)	
	[Mw 18000; Mw/Mn=1.12 : 製造例 5 のポリマー]	4.0 g
30	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)	
	[Mw 18500; Mw/Mn=1.18 : 製造例 8 のポリマー]	2.0 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	トリ-n-ブチルアミン	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.05 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

実施例 31	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert- ブトキシカルボニルオキシスチレン) [Mw 20000; Mw/Mn=1.12] 3.5 g
	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11; 製造例6のポリマー] 2.5 g
実施例 32	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン 0.2 g
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・ p-トルエンスルホネート 0.1 g
	ジフェノール酸 0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0.1 g
	ジシクロヘキシルアミン 0.1 g
	乳酸エチル 2.0 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート 28.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエチキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.90] 4.5 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-メチ ルスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.86; 製造例2のポリマー] 1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 0.3 g
実施例 32	p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエン スルホネート 0.05 g
	サリチル酸 0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0.1 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン 0.1 g
	乳酸エチル 2.5 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート 28.0 g

実 施 例 33	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン、p-イソ プロポキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.12 : 製造例 12 のポリマー] 5.0 g
33	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-ベン ゾイルオキシステレン) [Mw 18800; Mw/Mn=1.12 : 製造例 13 のポリマー] 1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 0.5 g
	トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート 0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン 0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート 28.6 g
実 施 例 34	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11 : 製造例 4 のポリマー] 4.5 g
34	ポリ (p-1-シクロヘキシルオキシエトキシステレン/p-ヒドロキシ ステレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) [Mw 20000; Mw/Mn=1.12 : 製造例 10 のポリマー] 1.5 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン 0.3 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・10-カンファー スルホネート 0.05 g
	トリエタノールアミン 0.1 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン 0.05 g
	γ-ブチロラクトン 1.5 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート 27.0 g

実施例 35	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18 : 製造例 15 のポリマー]	2.5 g
35	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 18000; Mw/Mn=1.18 : 製造例 17 のポリマー]	2.5 g
	ポリ (p-1-イソプロキシエトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 19500; Mw/Mn=1.18 : 製造例 16 のポリマー]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエン	
	スルホネート	0.05 g
	トリ-n-オクチルアミン	0.1 g
	ニハク酸イミド	0.1 g
	プロピレンジオール	0.1 g
	プロピレンジオールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
実施例 36	ポリ (p-1-メトキシエトキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン /	
	p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)	
36	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12 : 製造例 11 のポリマー]	3.5 g
	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン / p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 18000; Mw/Mn=1.18]	2.5 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム・	
	p-トルエンスルホネート	0.05 g
	トリ-n-ブチルアミン	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	5.0 g
	プロピレンジオールモノメチルエーテルアセテート	23.5 g

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-ジバロイルオキシスチレン)	
例	[Mw 15600; Mw/Mn=1.12 : 製造例 14 のポリマー]	5.0 g
37	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.5 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソ	
施	プロポキシスチレン) [Mw 18000, Mw/Mn=1.12]	5.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
38	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.5 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

【0233】表 36

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
施	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	4.0 g
例	ポリ (p-1-イソプロトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
39	[Mw 18500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	トリプロパノールアミン	0.1 g
	コハク酸イミド	0.1 g
	プロピレングリコール	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	22.6 g

【0234】表 37

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
施	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.5 g	
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
40	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30]	1.5 g	
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.5 g	
	ジフェニル-p-トリリスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g	
	トリ-n-ブチルアミン	0.1 g	
	γ-ブチロラクトン	1.0 g	
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g	
実	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
施	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	3.5 g	
例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン/		
41	p-tert-ブトキシステレン [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	2.5 g	
	ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g	
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g	
	ジフェニル-p-トリリスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.1 g	
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g	
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g	
	2-ヘプタノン	28.5 g	

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
施	p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン)	
42	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.5 g
	ビス (p-tert-ブチルフェニル) モーニウム・p-トルエン	
	スルホネート	0.05 g
	テトラブチルアンモニウムヒドロキシド	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.7 g
実	ポリ (p-1-エトキシ- α -プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン	
施	/p-ビバロイルオキシステレン)	
例	[Mw 19800; Mw/Mn=1.12; 製造例 23 のポリマー]	4.5 g
43	ポリ (p-1-エトキシ- α -プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン	
	[Mw 19000; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	アッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ -ブチロラクトン	0.05 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

実施例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン	
	/p-イソプロポキシステレン)	
	[Mw 15200; Mw/Mn=1.12; 製造例 2 2 のポリマー]	5.0 g
44	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/	
	p-ヒドロキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-o-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.05 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
実施例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン	
	/p-イソプロポキシステレン)	
	[Mw 15200; Mw/Mn=1.12]	5.0 g
45	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	乳酸エチル	2.5 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

【0237】表 40

実施例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/	
	p-ビバロイルオキシステレン) [Mw 18500; Mw/Mn=1.12]	5.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
46	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	乳酸エチル	1.5 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	27.0 g

【0238】表 41

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-ノゾボキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.12]	50 g
例	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/	
47	p-ヒドロキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.15]	1.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	1.0 g
	乳酸メチル	3.5 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	25.5 g
実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
施	p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	50 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
48	スチレン) [Mw 18300; Mw/Mn=1.06; 製造例 24 のポリマー]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.1 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	25.5 g

【0239】表 42

実	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert	
施	-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
49	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	トリス [2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミン]	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.05 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g

表 43

実施例 50	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ アクリル酸シクロヘキシル) [Mw 17500; Mw/Mn=1.50; 製造例 26 のポリマー]	4.5 g
	ポリ (p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシ スチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) [Mw 20000; Mw/Mn=1.12; 製造例 10 のポリマー]	1.5 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジフェニル-o-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.02 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g γ-ブチロ ラクトン
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	0.06 g 27.5 g
実施例 51	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ アクリル酸イソボルニル) [Mw 20000; Mw/Mn=1.55; 製造例 27 のポリマー]	4.5 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジフェニル-o-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.02 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	27.0 g

表 44

実施例	ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ メタクリル酸 tert-ブチル)	
52	[Mw 16000 ; Mw/Mn=1.60 ; 製造例 28 のポリマー]	5.0 g
	ポリ(p-1-エトキシ-n-プロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 18000 ; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
	ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム・p-トルエン スルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.2 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	26.5 g
実施例	ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシ スチレン/メタクリル酸メチル)	
53	[Mw 15500 ; Mw/Mn=1.70 ; 製造例 29 のポリマー]	4.5 g
	ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500 ; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
	ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-2,4-ジメチルフェニルスルホニウム・p-トルエン スルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.07 g
	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	0.03 g フッ素含有
	ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.2 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	26.0 g

表 45

実施例	ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ アクリル酸シクロヘキシル)	
54	[Mw 17500 ; Mw/Mn=1.50]	4.5 g
	ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500 ; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
	ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
	γ-ブチロラクトン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	27.0 g

【0240】上で調製した各レジスト組成物を用いて夫々、実施例28と同様にしてパターン形成を行った。放射防止膜上の評価結果を表46～表51に、また、Ti

基板上の評価結果等を表52及び表53に示す。

表 46

実 施 例	露光量 mJ/cm ²	解像性能 μ m L&S	露光から加熱処理迄の 時間と線幅変化(μ m L&S)			DOF (0.18 μ m)
			0分	30分後	4時間後	(μ m)
29	2.6	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.6
30	2.6	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
31	3.1	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
32	2.7	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.6
33	3.3	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
34	3.2	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
35	2.6	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
36	2.8	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
37	2.6	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
38	3.0	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
39	2.6	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
40	3.2	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
41	2.8	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7

【0241】表 47

実施例	露光量	解像性能	露光から加熱処理迄の 時間と線幅変化(μ m L&S)			DOF (0.18 μ m)
			mJ/cm ²	μ m L&S	0分	30分後
42	2.8	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
43	2.8	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
44	2.6	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
45	2.6	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
46	2.6	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
47	2.8	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
48	2.8	0.15	0.18	0.18	0.18	± 0.7
49	2.7	0.16	0.18	0.18	0.18	± 0.7
50	2.8	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
51	2.8	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
52	2.7	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
53	3.2	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7
54	2.7	0.14	0.18	0.18	0.18	± 0.7

【0242】表 48

実 施 例	形状	側壁 荒れ	スラム
29	矩形	良好	なし
30	矩形	良好	なし
31	矩形	良好	なし
32	矩形	良好	なし
33	矩形	良好	なし
34	矩形	良好	なし
35	矩形	良好	なし
36	矩形	良好	なし
37	矩形	良好	なし
38	矩形	良好	なし
39	矩形	良好	なし
40	矩形	良好	なし
41	矩形	良好	なし

実 施 例	形状	側壁 荒れ	スラム
42	矩形	良好	なし
43	矩形	良好	なし
44	矩形	良好	なし
45	矩形	良好	なし
46	矩形	良好	なし
47	矩形	良好	なし
48	矩形	良好	なし
49	矩形	良好	なし
50	矩形	良好	なし
51	矩形	良好	なし
52	矩形	良好	なし
53	矩形	良好	なし
54	矩形	良好	なし

【0243】表 49

【0244】表 50

実 施 例	耐熱性	貯蔵時間と振幅変化 (μm L&S)			貯蔵時間とDOF変化 0.18 μm L&S (μm)	
		即日	1ヶ月後	3ヶ月後	1ヶ月後	3ヶ月後
29	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.6	± 0.6
30	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
31	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
32	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.6	± 0.6
33	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
34	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
35	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
36	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
37	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
38	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
39	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
40	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
41	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7

【0245】表 51

実 施 例	耐熱性	貯蔵時間と線幅変化			貯蔵時間とDOF変化	
		(μm L&S)			0.18 μm L&S (μm)	
		即日	1ヶ月後	3ヶ月後	1ヶ月後	3ヶ月後
42	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
43	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
44	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
45	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
46	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
47	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
48	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
49	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
50	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
51	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
52	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
53	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7
54	良好	0.18	0.18	0.18	± 0.7	± 0.7

【0246】表 52

実 施 例	露光量 MJ/cm ²	解像性能 (Ti,Ni:0.7 μm 膜厚)	DOF (0.18 μm L&S)	側壁荒れ	形 状
29	2.2	0.16 μm L&S	$\pm 0.6\mu\text{m}$	良 好	良 好
30	2.2	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
31	2.4	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
32	2.2	0.16 μm L&S	$\pm 0.6\mu\text{m}$	良 好	良 好
33	2.6	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
34	2.5	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
35	2.2	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
36	2.2	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
37	2.2	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
38	2.5	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
39	2.2	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
40	2.5	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好
41	2.4	0.15 μm L&S	$\pm 0.7\mu\text{m}$	良 好	良 好

【0247】表 53

実 施 例	露光量 MJ/cm ²	解像性能 (Ti ₃ N ₄ 0.7 μm 膜厚)	DOF (0.18 μm L&S)	側壁荒れ	形 状
42	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好
43	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好
44	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好
45	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好
46	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好
47	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好
48	2.4	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好
49	2.2	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好良
50	2.6	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	好良 好
51	2.6	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	良 好良
52	2.6	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	好良 好
53	3.0	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	
54	2.7	0.15 μm L&S	± 0.7 μm	良 好	

【0248】表46～表49から明らかな如く実施例29～54の何れのレジスト組成物も実施例1のそれと同様、良好なポジ型パターンを形成し、反射防止膜上で0.15～0.16 μm L&Sを解像した。また、0.18 μm L&Sに対し、± 0.6 μm以上のDOFが得られた。更に、4時間経過でも0.18 μm L&Sが全く問題なく解像され、寸法変動もないことから、実施例1と同様にPEDの影響も認められなかった。この他、実施例29～54

の何れのレジスト組成物もTi₃N₄等の他の基板を用いた場合でも良好な性能を示し、基板依存性の問題もないことが判った。更に実施例29～54のレジスト組成物は何れも貯蔵安定性も問題なかった。

【0249】比較例29 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0250】

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[Mw 17500; Mw/Mn=1.18; 製造例15のポリマー] 4.0 g

ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[Mw 17500; Mw/Mn=1.20; 製造例18のポリマー] 2.0 g

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 0.2 g

ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン 0.1 g

サリチル酸 0.1 g

トリ-n-ブチルアミン 0.1 g

N,N-ジメチルアセトアミド 0.2 g

アロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にしてパターン形成を行った。その結果、露光量、32 mJ/cm²で0.16 μm L&Sのポジ型パターンを解像したがテーパー形状となり形状不良であった。また、0.18 μm L&SでのDOFは±0.3 μmであった。更に、23°C

で1ヶ月の保管した後に、パターン形成を行わせたところ、±10%以上の寸法変動が認められ、このレジスト組成物は性能不良及び貯蔵安定性不良であった。

【0251】比較例30 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[Mw 18000; Mw/Mn=1.14; 製造例19のポリマー] 6.0 g

ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン 0.3 g

トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート 0.05 g

トリエタノールアミン 0.1 g

<p>上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にパターン形成を行った。その結果、露光量、33mJ/cm²で0.18μm L&Sのポジ型パターンを解像したがテーパー形状となり形状不良であり、0.18μm L&Sでの</p>	<p>DOFは±0であり、このレジスト組成物は性能不良であった。 【0252】比較例31 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。</p>
<p>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート [Mw 12000; Mw/Mn=1.70: 製造例20のポリマー] ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート トリエタノールアミン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にパターン形成を行った。その結果、露光量、32mJ/cm²で0.18μm L&Sを解像したがテーパー形状となり形状不良であり、0.16μm L&Sは解像出来なかった。</p>	<p>また、0.18μm L&SでのDOFは±0.1であり、このレジスト組成物は性能不良であった。 【0253】比較例32 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。</p>
<p>ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン/p-ヒドロキシシチレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.20] ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート トリエタノールアミン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例1と同様にパターン形成を行った。その結果、露光量34mJ/cm²で0.20μm L&Sを解像した(裾引き形状)が、0.18μm L&Sは解像されず、このレジスト組成物は性能不良であった。</p>	<p>【0254】比較例33~57 比較の為、表54~表64の各組成から成るレジスト組成物を夫々調製し、夫々実施例29と同様にしてパターン形成を行った。評価結果を表65~表67に示す。表54</p>

比	ポリ (p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
較	[Mw 12000; Mw/Mn=1.70]	6.0 g
例	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
33	ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	トリエタノールアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
例	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12 : 製造例9のポリマー]	6.0 g
34	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	ビス (2,4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	トリエタノールアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	6.0 g
例	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
35	トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.1 g ジシクロヘキ
	シルメチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.7 g

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
較	スチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.85 : 製造例 3 のポリマー]	6.0 g
例	ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロオクタスフェート [市販品]	0.2 g ジシクロヘキ
36	シルメチルアミン	0.1 g
	ジニチレングリコールジメチルエーテル	14.7 g プロピレン
	グリコールモノメチルエーテルアセテート	14.0 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン)	
例	[Mw 18000; Mw/Mn=1.90 : 製造例 1 のポリマー]	6.0 g
37	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.3 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	0.1 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン)	
例	[Mw 18200; Mw/Mn=1.11 : 製造例 4 のポリマー]	4.0 g
38	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン	1.1 g
	アセトアミド	0.5 g
	トリエタノールアミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ 較 p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.90]	4.5 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ 39 p-tert-ブトキシステレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30; 製造例 2 のポリマー]	1.5 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.5 g
	ピリジン	0.2 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ 較 p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.90]	4.5 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ 40 p-tert-ブトキシステレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30]	1.5 g
	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	トリ・n-ブチルアミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ 較 p-テトラヒドロピラニルオキシステレン) 例 [Mw 18500; Mw/Mn=1.18; 製造例 8 のポリマー]	6.0 g
41	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	1,2,3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン	0.1 g
	アミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g

比較例 42	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	3.5 g
	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.18; 製造例 17 のポリマー]	2.5 g
	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.2 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g
比較例 43	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブトキシステレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30; 製造例 21 のポリマー]	2.5 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) [Mw 20000; Mw/Mn=1.12]	2.0 g
	ポリ (p-1-イソブトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 18500; Mw/Mn=1.18; 製造例 16 のポリマー]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタン スルホネート	0.15 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.0 g

【0258】表 58

比較例 44	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブトキシステレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	2.5 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) [Mw 20000; Mw/Mn=1.12]	2.0 g
	ポリ (p-1-エトキシ-n-プロポキシステレン/p-ヒドロキシステレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.18]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタン スルホネート	0.06 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

【0259】表 59

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
較	p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 18000; Mw/Mn=1.90]	4.5 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/	
45	p-tert-ブトキシスチレン) [Mw 9200; Mw/Mn=1.30]	1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.5 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・トリフルオロメタン	
	スルホネート	0.1 g
	トリ-n-オクチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	25.6 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert	
較	-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
46	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ジフェニル・p-トリルスルホニウム・トリフルオロメタン	
	スルホネート	0.05 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g

【0260】表 60

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert	
較	-ブトキシスチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
47	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン	0.1 g
	トリ-n-オクチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシ	
較	スチレン) [Mw 18200; Mw/Mn=1.11]	4.0 g
例	ポリ (p-1-エトキシエト	
48	キシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.1 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

【0261】表 61

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert-	
較	ブトキシカルボニルオキシステレン)	
例	[Mw 20000; Mw/Mn=1.12; 製造例9のポリマー]	6.0 g
49	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.05 g
	トリエチルアミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	4.5 g
例	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン/p-ヒドロキシ	
50	ステレン)	[Mw 17500; Mw/Mn=1.20] 1.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	トリ-n-ブチルアミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.7 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン/p-tert-	
較	ブトキシステレン)	[Mw 18200; Mw/Mn=1.11] 6.0 g
例	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
51	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

【0262】表 62

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	4.5 g
例	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン/p-ヒドロキシ	
52	ステレン)	[Mw 17500; Mw/Mn=1.20] 1.5 g
	ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム・トリフルオロメタン	
	スルホネート	0.3 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	6.0 g
例	p-トリフェニルジスルホン	0.3 g
53	トリ-n-ブチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

【0263】表63

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ アクリル酸シクロヘキシル)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.50 : 製造例 26 のポリマー]	6.0 g
例	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
54	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ アクリル酸シクロヘキシル)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.50]	4.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
例	ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
55	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

表 6 4

比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ アクリル酸シクロヘキシル)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.50]	4.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
例	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.3 g
56	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g
比	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/ アクリル酸シクロヘキシル)	
較	[Mw 17500; Mw/Mn=1.50]	4.0 g
	ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
	[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	2.0 g
例	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.2 g
57	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.1 g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.6 g

表 6 5

比較例	露光量 mJ/cm^2	解像性能	DOF ($0.18 \mu m$ L&S)	パターン形状	側壁 荒れ
33	5.3	$0.24 \mu m$ L&S	— — —	掘引き形状	良好
34	4.8	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.1 \mu m$	掘引き形状	不良
35	3.3	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.1 \mu m$	形状不良	不良
36	2.5	$0.20 \mu m$ L&S	— — —	形状不良	不良
37	2.8	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0 \mu m$	形状不良	不良
38	2.6	$0.20 \mu m$ L&S	— — —	形状不良	不良
39	2.2	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	形状不良	不良
40	3.3	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	テーパー形状	不良
41	2.5	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0 \mu m$	テーパー形状	不良
42	2.1	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	形状不良	不良
43	3.1	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.3 \mu m$	形状不良	不良
44	3.2	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.3 \mu m$	形状不良	不良
45	2.8	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.3 \mu m$	形状不良	不良
46	2.4	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	形状不良	不良
47	2.8	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	テーパー形状	不良
48	2.1	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	形状不良	不良

【0264】表 66

比較例	露光量 mJ/cm^2	解像性能	DOF ($0.18 \mu m$ L&S)	パターン形状	側壁 荒れ
49	3.2	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	テーパー形状	良好
50	3.8	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	掘引き形状	不良
51	2.7	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.3 \mu m$	掘引き形状	不良
52	2.8	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.1 \mu m$	形状不良	不良
53	1.4	$0.18 \mu m$ L&S	$\pm 0.1 \mu m$	形状不良	不良
54	3.2	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.1 \mu m$	掘引き形状	好
55	2.9	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.3 \mu m$	掘引き形状	不良
56	2.6	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.2 \mu m$	テーパー形状	不良
57	2.7	$0.16 \mu m$ L&S	$\pm 0.3 \mu m$	テーパー形状	不良

表 67

比較例	露光量	露光から加熱処理迄の 時間と線幅変化($\mu\text{m L\&S}$)		
	mJ/cm^2	0分	30分後	4時間後
43	3.1	0.18	0.18	0.15
44	3.2	0.18	0.18	0.15
45	2.8	0.18	0.18	0.15
46	2.4	0.18	0.18	0.15
47	2.8	0.18	0.18	0.18
48	2.1	0.18	0.18	0.15
54	3.2	0.18	0.18	0.15
56	2.5	0.18	0.18	0.15

【0265】また、比較例29～31、比較例40～41、比較例47、比較例49及び比較例56～57のテーパー形状を図2に、比較例32～34、比較例50～51及び比較例54～55の裾引き形状を図3に、比較例35、比較例37、比較例39及び比較例42の形状不良を図4に、比較例36、比較例38、比較例43～

46、比較例48及び比較例52～53の形状不良を図5に夫々示す。

【0266】表65～66及び図2～図5から明らかなくこれ等比較例に於ては、本発明のレジスト組成物に比較して何れも解像性能が劣り、パターン形状も不良であり、且つ総じて $0.18\mu\text{m L\&S}$ に対するDOFも小さい。

【0267】また、比較例53の組成から成るレジスト組成物を調製し48時間後に比較例29と同様にしてパターン形成を行わせた処、未露光部も現像液に溶解し、パターン形成できなかった。即ち、比較例53の組成から成るレジスト組成物は溶液安定性不良であった。

【0268】更に、比較例43～46及び比較例48は露光から加熱処理迄の時間経過と共に寸法変動しており、Delay Timeの影響を受けていることが明らかである。

【0269】また、実施例49と比較例46及び比較例48とを比較した場合、酸発生剤の組合せの違いにより、解像性能、DOF、パターン形状及びDelay Timeの影響の受け易さの点で大きな相違が認められ、本発明に係る組成物の優位性が明らかである。

【0270】実施例55 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	5.0 g
ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)	[Mw 18500; Mw/Mn=1.18] 1.0 g
ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
プロピレングリコール	0.1 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
γ-ブチロラクトン	0.5 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用い、マスクをコンタクトホールパターン形成用とした以外は実施例1と同様にしてコンタクトホールパターン形成を行った。その結果、露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $0.18\mu\text{m C\&H}$ を解像した。

形状も矩形であった。また、 $0.22\mu\text{m C\&H}$ でのDOFは $\pm 0.5\mu\text{m}$ であった。

【0271】実施例56 下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	5.0 g
ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン)	[Mw 18000; Mw/Mn=1.12] 1.0 g
ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート	0.05 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
γ-ブチロラクトン	1.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例55と同様にしてコンタクトホールパターン形成を行った。そ

の結果、露光量 $52\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $0.18\mu\text{m C\&H}$ を解像した。形状も矩形であった。また、 $0.22\mu\text{m C\&H}$ でのD

OFは $\pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。

組成物を調製した。

【0272】比較例58 下記の組成から成るレジスト

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
[Mw 17500; Mw/Mn=1.18]	5.0 g
ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-テトラ	
ヒドロピラニルオキシスチレン) [Mw 18500; Mw/Mn=1.18]	1.0 g
ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン	0.2 g
ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン	0.1 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
γ -ブチロラクトン	0.5 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例55と同様にしてコンタクトホールパターン形成を行った。その結果、露光量 $66 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.20 \mu\text{m}$ C&Hを解像したが、レジスト層表面が丸いテーパー形状であった。ま

た、 $0.22 \mu\text{m}$ C&HでのDOFは $\pm 0.1 \mu\text{m}$ と不良であった。

【0273】比較例59 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	
[Mw 18000; Mw/Mn=1.14]	6.0 g
ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン	0.1 g
トリフェニルスルホニウム・p-トルエンサルホネート	0.05 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤	0.1 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
γ -ブチロラクトン	0.5 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.5 g

上記組成から成るレジスト組成物を用いて実施例55と同様にしてコンタクトホールパターン形成を行った。その結果、露光量 $78 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.20 \mu\text{m}$ C&Hを解像したが、レジスト層表面が丸いテーパー形状であった。また、 $0.22 \mu\text{m}$ C&HでのDOFは $\pm 0.1 \mu\text{m}$ と不良であった。

【0274】実施例55、実施例56と比較例58、比較例59の結果からコンタクトホールパターンを形成する場合、アセタール基を含む2種以上のポリマーと特定構造を有する酸発生剤の2種以上を混合して用いた方が解像性能、DOF及び形状の点から優位であることが判る。

【0275】実施例55、実施例56で得られた矩形形状のコンタクトホールパターン断面図を図6に、比較例58及び59で得られたレジスト膜表面が丸いテーパー形状の形状不良なコンタクトホールパターン断面図を図7に夫々示す。

実施例57

実施例11の組成から成るレジスト組成物と実施例11の組成から γ -ブチロラクトンを除いたレジスト組成物を 23°C の条件下で保管し、時間経過と共に $0.2 \mu\text{m}$ 以上の微粒子数測定を行った。結果を表68に示す。表 68

	微粒子数 (個/立方フィート)				
	即日	1ヶ月後	2ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
実施例11の組成から 成るレジスト組成物	2	2	3	3	5
実施例11の組成から γ -ブチロラクトンを 除いたレジスト組成物	3	10	20	45	480